

# ANNALEN DER PHYSIK

## VIERTE FOLGE. BAND 87

### 1. Untersuchungen der kontinuierlichen Röntgenstrahlung dünner Aluminiumfolien; von Helmuth Kulenkampff

Inhaltsübersicht: Einleitung. I. Die Versuchsanordnung; II. Untersuchungen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung; III. Isochromaten; IV. Die azimutale Intensitätsverteilung.

#### Einleitung

Die Eigenschaften der kontinuierlichen Röntgenstrahlung sind in zahlreichen Untersuchungen bereits sehr eingehend erforscht worden. Alle diese Untersuchungen leiden jedoch an dem Übelstand, daß zwei störende Einflüsse vorhanden sind, welche es erschweren, aus den Beobachtungen Schlußfolgerungen auf die wahre Natur des Emissionsvorganges zu ziehen. Es sind dies einmal der *Geschwindigkeitsverlust*, den die Kathodenstrahlen beim Eindringen in die Antikathode einer Röntgenröhre erleiden. Er bewirkt, daß auch bei konstanter Gleichspannung an der Röhre die Strahlung von Elektronen aller Geschwindigkeiten vom Höchstwert bis herab zum Werte Null erzeugt wird. Es kommt hinzu der störende Einfluß der *Diffusion* der Kathodenstrahlen, d. h. die allmählichen Ablenkungen der Elektronen aus ihrer geradlinigen Bahn, wodurch die ursprünglich vorhandene Vorzugsrichtung weitgehend aufgehoben wird.

Man kann, soweit es sich um den Geschwindigkeitsverlust allein handelt, seinen Einfluß, etwa auf die Gestalt des Spektrums, rechnerisch eliminieren, da die Abhängigkeit der spektralen Energieverteilung von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit bekannt ist. Man kann aber nicht in einer analogen Weise den Einfluß der Diffusion in Rechnung setzen bei allen denjenigen Problemen, bei denen eine Abhängigkeit von der Emissionsrichtung zu untersuchen ist; Beobachtungen gewöhnlicher Art können hier nur eine undefinierte Mittelung

ergeben. Da aber tatsächlich Geschwindigkeitsverlust und Diffusion nicht trennbar sind, und da weiter angenommen werden muß, daß letzten Endes alle Eigenschaften der Bremsstrahlung von der Emissionsrichtung abhängig sind, ist es ungewiß, wie weit man bei Eliminierung nur des einen Einflusses richtige Gesetzmäßigkeiten für den ursprünglichen Emissionsprozeß erhält.

Man muß also, wenn man hier zu weitergehenden Erkenntnissen gelangen will, experimentelle Bedingungen schaffen, welche Geschwindigkeitsverlust und Diffusion *von vornherein* soweit als möglich ausschalten. Man kann dies, und beides zugleich, erreichen, wenn man die Kathodenstrahlen nicht auf eine massive Antikathode auffallen läßt, sondern auf eine so dünne Schicht, daß sie mit nur wenig verminderter Geschwindigkeit und ohne starke Ablenkung hindurchgehen. Dabei soll sich diese letzte Forderung selbstverständlich nicht beziehen auf diejenigen, sehr wenigen Elektronen, die in einem Einzelprozeß stark abgelenkt wurden und einen einmaligen großen Energieverlust erlitten haben; denn es sind dies offenbar gerade die Prozesse, die zur Entstehung von Röntgenstrahlen Anlaß geben. Es soll vielmehr erreicht werden, daß bis zum Eintreten eines solchen Prozesses die Elektronen ihre ursprüngliche Richtung und Geschwindigkeit noch nicht merklich verändert haben.

Zur Realisierung solcher Verhältnisse wird man im wesentlichen zwei verschiedene Wege einschlagen können: Verwendung eines Gases oder einer dünnen Metallfolie als „Antikathode“. Eine Anordnung der ersten Art ist kürzlich von Duane<sup>1)</sup> beschrieben und zu einigen Messungen verwendet worden. Als gasförmige, dünne Antikathode dient ihm ein Quecksilberdampfstrahl in einer den gewöhnlichen Diffusionspumpen ähnlichen Anordnung. Bei der hier verwendeten und im folgenden näher beschriebenen Anordnung werden sehr dünne, in einem weiten Raum frei ausgespannte Metallfolien als Antikathode verwendet. Ich habe diese Methode gewählt, weil sie einmal in der Auswahl des Materials mehr Freiheit gewährt, vor allem aber, weil mir die Verwendung eines Dampfstrahls den Nachteil zu haben

1) W. Duane, Proc. Nat. Acad. 13. S. 662. 1927; 14. S. 450. 1928.

schien — und die Angaben in Duanes Veröffentlichungen haben dies bestätigt —, daß dort der Entstehungsort der Röntgenstrahlen in seiner Lage und Ausdehnung schlecht definiert und daß eine beträchtliche Strahlung von umgebenden massiven Metallteilen schwer vermeidbar ist. Allerdings muß dafür ein erheblicher anderer Nachteil in Kauf genommen werden: die geringe Belastbarkeit solcher Folien. Die Intensität der Röntgenstrahlen reicht dann nicht aus für eine spektrale Zerlegung mit dem Kristallspektrometer, jedenfalls nicht bei den bisher üblichen Meßmethoden.<sup>1)</sup> Es hat sich aber als möglich erwiesen, durch geeignete Verwendung von Filtern das Spektrometer so weit zu ersetzen, daß die hier angestrebte erste orientierende Übersicht erreicht werden konnte.

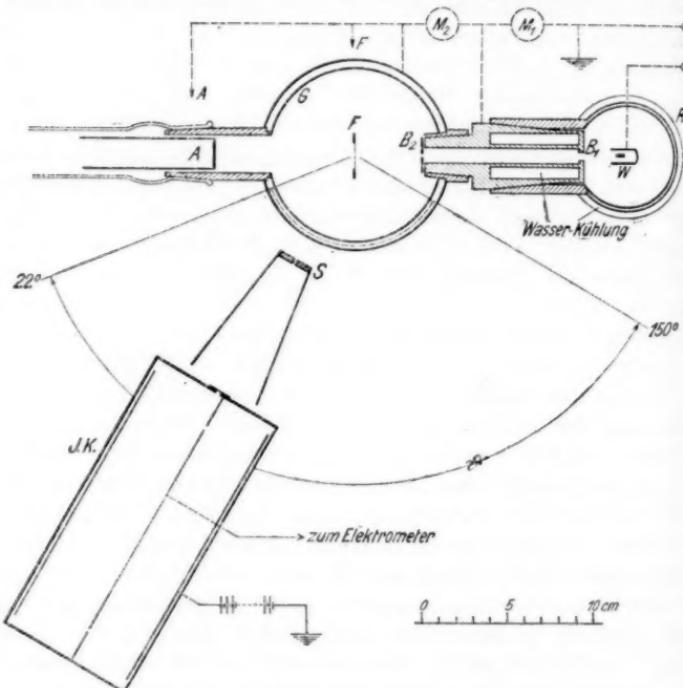
## I. Die Versuchsanordnung

### 1. Die Röntgenröhre

Die zur Ausführung der Untersuchungen benutzte Anordnung ist in ihren wesentlichen Teilen in Fig. 1 in einem Horizontalschnitt dargestellt. Die Kathodenstrahlen werden in einer kleinen, zylindrischen Metallröhre *R* erzeugt. Die Kathode ist vertikal von oben, durch Glas isoliert, eingeführt; der geerdete Röhrenkörper ist vollständig mit einem Wasserkühlmantel umgeben. An seinem unteren Ende befindet sich die Verbindungsleitung zur Pumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe aus Quarz; eine Zweigleitung führt direkt zum Gehäuse *G*. Von der Glühkathode *W* aus treten die Kathodenstrahlen durch die kreisförmige Öffnung *B*<sub>1</sub> von 5 mm Durchmesser in den anschließenden wassergekühlten Kanal; sie verlaufen von hier ab vollständig im feldfreien Raum. Durch die Blende *B*<sub>2</sub> von 2 mm Durchmesser am anderen Ende des Kanals wird sodann ein wohldefiniertes paralleles Kathodenstrahlbündel ausgeblendet. Dieses trifft auf die Metallfolie *F*, die im Mittelpunkt des zylindrischen Gehäuses *G* an einem leichten Messing- oder Aluminiumrahmen frei aufgehängt ist. Nach dem Durchgang durch die

1) Auch Duanes Anordnung scheint keine nennenswert größere Intensität zu liefern, obwohl die Belastbarkeit eines Dampfstrahls wohl praktisch beliebig groß ist. Die obengenannte falsche Strahlung bedingt hier eben eine sehr scharfe Ausblendung.

Folie läuft das Strahlenbündel, etwas verbreitert, weiter in das gegenüberliegende Ansatzrohr und trifft dort auf die wassergekühlte, durch einen Glasschliff eingeführte Anode A.



Versuchsanordnung

Fig. 1

Der Rahmen der Folie wird an einem dünnen Stiel von oben her gehalten und lässt sich vermittels zweier exzentrisch angeordneter Glasschliffe sowohl um eine vertikale Achse drehen als auch ganz aus dem Wege der Kathodenstrahlen herausklappen. Er war meist rechtwinklig zur Kathodenstrahlrichtung gestellt; nur bei Messungen in der  $90^\circ$ -Richtung mußte er um etwa  $5^\circ$  aus dieser Stellung herausgedreht werden. Das Gehäuse G besteht aus einem Messingzylinder aus 10 cm Innendurchmesser und 5 mm Wandstärke. Um die Röntgenstrahlen austreten zu lassen, ist in der Ebene des

Kathodenstrahls in seine Wandung ein durchlaufender Schlitz von 7 mm Höhe eingefräst und mit 0,1 mm starkem Aluminiumblech verschlossen. Er ermöglicht es, die Strahlung in einem Winkelbereich (Azimut  $\vartheta$ ) von 22 bis 150° zu beobachten.

Die gewählte Anordnung verfolgt den Zweck, einmal die empfindliche Folie vor der Einwirkung des elektrischen Feldes zu schützen und, durch die große Entfernung von der Kathode, die Bildung eines Belags von verdampfendem Wolfram auf ihr möglichst zu verhindern. Sodann sollte durch die scharfe Ausblendung des Kathodenstrahls und die Anordnung der Folie inmitten eines verhältnismäßig weiten Raumes erreicht werden, daß nur ein scharf definierter Brennfleck auf ihr entsteht und Strahlung von benachbarten festen Metallteilen möglichst vermieden wird. Ob diese Bedingung eines klaren Brennflecks erfüllt ist, ließ sich am sichersten durch photographische Lochblendenaufnahmen feststellen. Bei richtiger Justierung des Strahlengangs zeigten solche Aufnahmen, auch wenn sie stark überexponiert wurden, lediglich das scharf umrissene, kreisrunde Bild des Kathodenstrahlbrennflecks auf der Folie.

## 2. Die Spannungsquelle

Zum Betrieb der Röntgenröhre diente eine Gleichspannungsanlage der im Prinzip bekannten Art: der hochgespannte Wechselstrom eines Transformators wird durch Glühventile gleichgerichtet und durch Kondensatoren und Drosselpulen — in der Hullschen Schaltung — von Fluktuationen möglichst befreit. Die Anlage ist von der Firma Siemens & Halske A.-G. unter dem Gesichtspunkt besonders hoher Konstanz der Spannung bei großer Leistung konstruiert worden. Durch sehr reichliche Dimensionierung der Kondensatoren (insgesamt  $0,25 \mu F$ ) und Drosseln ist erreicht worden, daß trotz Verwendung niedriger Periodenzahl (50) die Fluktuation sehr gering ist; nach Messungen, die im vorigen Jahre im Wernerwerk der Siemens & Halske A.-G. ausgeführt wurden, beträgt sie etwa 0,5 Volt pro Milliampere Sekundärstrom. Auf die Erreichung besonders hoher Spannungen wurde bei der Anlage verzichtet; sie gibt bei einseitiger Erdung maximal 60 kV und vermag bis 100 mAmp. zu liefern.

Ich habe bei den vorliegenden Untersuchungen meist mit einer Stromstärke von etwa 6 mAmp. gearbeitet; die Fluktuation der Wechselspannung beträgt also bei mittleren Spannungen nur etwa 0,1 Promille. Gute Konstanz der Effektivspannung über lange Beobachtungszeiten war durch die Möglichkeit gegeben, den Antriebsmotor des Wechselstromgenerators aus einer im Institut befindlichen Akkumulatorenbatterie zu speisen.

Die Bestimmung der Sekundärspannungen habe ich ausführte durch Aufnahme von Röntgenisochromaten mittels einer besonderen Anordnung mit Ionisationsspektrometer und Metallröntgenröhre normaler Art. Es wurden Isochromaten für verschiedene Wellenlängen und bei verschiedener Belastung aufgenommen, so daß weiterhin die Messung der jeweiligen Primärspannung ausreichte. Diese läßt sich durch sehr gute Regulievorrichtungen auf etwa 1 Promille eines gewünschten Wertes einstellen.

Zur Strommessung dient einmal das Milliamperemeter  $M_1$ , das in die Erdleitung der Röntgenröhre eingeschaltet ist; es mißt den Gesamtstrom, der während einer Meßreihe konstant gehalten werden muß, da die Spannung in ziemlich starkem Maße von der Belastung abhängt. Der durch die Blende  $B_2$  hindurchgehende und auf die Folie auftreffende Strom ist nur ein kleiner Teil (etwa  $1/100$ ) dieses Gesamtstromes; da der Bruchteil etwas von der Spannung abhängt, mußte er gesondert gemessen werden. Zu diesem Zweck ist das mit der Folie und der Anode  $A$  leitend verbundene Gehäuse  $G$  vom Kanal  $B_1 B_2$  isoliert und durch das Galvanometer  $M_2$  abgeleitet; dieses mißt also den hier eintretenden Strom allein.

Der Spannungsbereich, in dem Messungen ausgeführt werden konnten, ist beschränkt; nach der Seite der niedrigen Spannungen durch die Tatsache, daß dann auch die dünnsten verwendbaren Folien die zu stellenden Anforderungen nicht mehr erfüllen, nach der Seite hoher Spannungen durch den Umstand, daß in der mit vielen unvermeidlichen Kittungen und Schläifen versehenen Entladungsröhre kein extrem hohes Vakuum erhalten werden konnte. Sie arbeitete störungsfrei nur bis zu Spannungen von etwa 38 kV.

## 8. Die Messung der Strahlungsintensität

Die Messungen an der Röntgenstrahlung wurden ausschließlich nach der Ionisationsmethode ausgeführt. Die hierfür benutzte Ionisierungskammer (vgl. Fig. 1) besteht aus einem Messingrohr von 8 cm Durchmesser und 18 cm Länge. Das Rohr ist mit zwei Deckeln luftdicht verkittet; der vordere besitzt einen mit 0,1 mm Aluminium verschlossenen Spalt zum Eintritt der Strahlung. Im Innern befinden sich die Elektroden; die eine, in Gestalt eines etwas engeren Aluminiumrohres, wird durch Anodenbatterien auf 200 Volt aufgeladen, die zweite stabförmige Elektrode von 135 mm Länge ist durch einen Quarzisolator herausgeführt und mit einem Saitenelektrometer verbunden, dessen Empfindlichkeit im allgemeinen auf etwa 100 bis 200 Skalenteile pro Volt eingestellt wurde. Beiderseits dieser zweiten Elektrode sind geerdete Verlängerungen angebracht, so daß im mittleren Teile auf einer definierten Länge ein homogenes elektrisches Feld besteht.

Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wurde die Kammer mit Jodmethyldampf ( $\text{CH}_3\text{J}$ ) gefüllt, und zwar bei allen hier beschriebenen Messungen von 100 mm Druck. Bei höheren Drucken traten Schwierigkeiten wegen der Kittungen an der Kammer auf.

Die Ionisierungskammer ist um eine durch die Mitte des Foliengehäuses  $G$  gehende vertikale Achse drehbar, so daß Messungen in jeder Richtung ausgeführt werden können. Die in einer bestimmten Richtung von der Folie ausgehende Röntgenstrahlung wird durch den mit der Kammer drehbaren Spalt  $S$  — und nur durch diesen allein — begrenzt. Er ist 0,9 mm weit; die Winkeldivergenz des ausgeblendeten Strahlbündels (in der  $\vartheta$ -Richtung) beträgt unter Berücksichtigung der Brennfleckgröße je nach der Beobachtungsrichtung etwa 0,8 bis 2,5°. Der Eintrittsspalt an der Kammer ist so weit, daß auch im größten und kleinsten Azimut, wo das Spaltbild des Kathodenstrahlbrennflecks am breitesten erscheint, das durch  $S$  begrenzte Bündel noch voll in die Kammer eintreten kann. Um seitliche falsche Strahlung, die von der Blende  $B_2$  und der Anode  $A$  stammen kann, am Eintritt in die Ionisierungskammer zu hindern, sind am Spaltträger seitliche Abblendungen angebracht.

Der Spalt  $S$  ist in seiner Ebene horizontal verschiebbar, wodurch eine genaue Einstellung auf den Brennfleck ermöglicht wird. Außerdem gestattet diese Anordnung eine Prüfung, wieweit noch Strahlung von der Innenwand des Gehäuses  $G$ , auf die gestreute Kathodenstrahlen auftreffen können, vorhanden ist; durch Lochblendenaufnahmen ist diese nicht erkennbar, da sie nur einen allgemeinen Schleier geben wird. Man braucht, um diese „Streustrahlung“ zu bestimmen, den Spalt  $S$  nur so weit nach links und rechts zu verschieben, daß direkte Strahlung von der Folie nicht mehr in die Kammer gelangen kann. Es hat sich gezeigt, daß eine solche Streustrahlung nur unter sehr kleinen und sehr großen Winkeln mit merklicher Intensität vorhanden ist; die Ursache hierfür ist die, daß der Kathodenstrahl beim Durchgang durch die Folie etwas mehr verbreitert wird, als der Öffnung des Ansatzrohres bei  $A$  entspricht. Eine Erweiterung dieses Rohres hätte eine weitere Einschränkung der Beobachtungsmöglichkeit nach kleinen und großen Winkeln zu mit sich gebracht; ich habe es deshalb vorgezogen, wo es nötig war, die Streuintensität gesondert zu messen.

#### 4. Wahl der Metallfolien; Geschwindigkeitsverlust und Diffusion

Da der Geschwindigkeitsverlust nach Lenard annähernd massenproportional ist, wären, von diesem Gesichtspunkt aus, schwere Metalle deshalb vorzuziehen, weil sie größere Intensität der Röntgenstrahlen liefern. Man überlegt sich nämlich leicht, daß für Schichten gleichen Gewichtes die Intensität etwa der Atomnummer proportional zu erwarten ist; so habe ich auch gefunden, daß Folien aus Blattgold von etwa  $0,08\ \mu$  Dicke gegenüber solchen aus Blattaluminium von etwa  $0,6\ \mu$  Dicke eine ungefähr 4 bis 5 fache Strahlungsintensität geben.

Zwei Gründe aber sprechen gegen die Wahl schwerer Metalle. Einmal der Umstand, daß sie bei Schichten, die gleichen Geschwindigkeitsverlust bewirken, die Kathodenstrahlen stärker diffus machen als leichte Metalle. Man müßte also beim schweren Metall zu entsprechend noch dünneren Folien übergehen und büßt dann wieder den Vorteil der größeren Intensität ein, während andererseits dünnerne Folien — ich habe Versuche gemacht mit Goldfolien, die

nach dem Verfahren von Lauch und Ruppert<sup>1)</sup> hergestellt wurden — sehr viel empfindlicher sind. Hierzu kommt, daß die Eigenstrahlung der schweren Elemente (L-Serie von Au) stören kann, da eine exakte spektrale Zerlegung hier nicht möglich war.

So habe ich späterhin ausschließlich *Aluminium* verwendet, und zwar gewöhnliches käufliches Blattaluminium, dessen Dicke etwa  $0,6 \mu$  beträgt. Diese Dicke scheint, trotz der im einzelnen recht ungleichmäßigen Struktur, ziemlich konstant zu sein; verschiedene Folien ergaben innerhalb etwa 20 Proz. die gleiche Strahlungsintensität. Sie sind verhältnismäßig widerstandsfähig und vertragen bis zu Spannungen von etwa 20 kV herunter noch eine Belastung von etwa 0,1 Milliamp., bei einem Brennfleck von 6 qmm. Um eine Folie nicht zu gefährden, habe ich meist die Belastung nur etwa halb so groß gewählt. Diese geringe Stromstärke (weniger als der hundertste Teil des bei einer normalen Röntgenröhre üblichen) ist vor allem verantwortlich für die so außerordentlich geringe Strahlungsintensität.

Aluminiumfolien dieser Dicke genügen im übrigen den zu stellenden Anforderungen einigermaßen, sofern man nicht zu geringe Kathodenstrahlgeschwindigkeiten verwenden will. Die Größe des *Geschwindigkeitsverlustes* (ausgedrückt als Energieverlust, in Voltmaß) läßt sich rechnerisch aus dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz

$$V_x^2 = V_0^2 - b \cdot x$$

bestimmen. Mit  $b = 9,7 \cdot 10^{11}$  und für die Schichtdicke  $x = 6 \cdot 10^{-5}$  cm erhält man die folgenden Werte für die bei den späteren Messungen verwendeten Geschwindigkeiten:

Geschwindigkeit . . . . .	16,4	24,0	31,0	37,8 kV
Geschwindigkeitsverlust . .	11	5,2	3,2	2,0 Proz.

Wegen der ungleichmäßigen Struktur der Aluminiumfolien muß man allerdings damit rechnen, daß größere Geschwindigkeitsverluste vorkommen, die wohl bis zum 1,5- bis 2fachen der hier berechneten Werte gehen können.

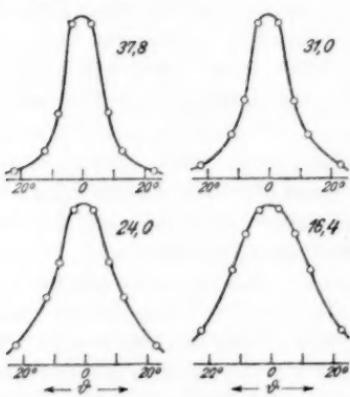
Experimentelle Anhaltspunkte hierüber ergaben sich aus einem Vergleich der Röntgenstrahlintensität mit derjenigen einer massiven Aluminiumantikathode (vgl. § 7), ferner aus dem Anfangsanstieg der in § 10 besprochenen Isochromaten.

1) K. Lauch und W. Ruppert, Phys. Ztschr. 27. S. 452. 1926.

Beide Bestimmungen sind natürlich recht indirekt und dadurch unsicher; ich begnüge mich deshalb mit der Angabe, daß sie die hier abgeleitete Größenordnung gut bestätigen (z. B. etwa 4—6 Proz. bei 31 kV).

Die *Größe der Diffusion* ist schwieriger anzugeben. Um einen jedenfalls qualitativen Anhalt zu bekommen, habe ich an Stelle der Anode A (vgl. Fig. 1) eine aus einem vorne offenen Rohr bestehende Anode angebracht, die in verschiedene Entfernungen von der Folie eingestellt werden konnte. Es kann also damit der in einen bestimmten Winkelbereich entfallende Teil der durchgehenden Elektronen bestimmt werden; die Zahlen, die sich ergeben, sind allerdings nur qualitativ zu werten, da das offene Rohr sekundäre und rückdiffundierende Elektronen entweichen lassen kann. Die folgende Zusammenstellung gibt, für die schon oben angeführten Geschwindigkeiten, den Bruchteil der Elektronen an, die nach dem Durchgang durch die Folie um nicht mehr als  $\pm 15^\circ$  abgelenkt sind:

Geschwindigkeit . . . . .	16,4	24,0	31,0	37,8	kV
Innerhalb $\pm 15^\circ$ verbleiben . .	25	36	48	58	Proz.



Verteilungskurven der Kathodenstrahlen nach dem Durchgang durch die Aluminiumfolie

Fig. 2

Fig. 2 erläutert diese Verhältnisse in etwas anderer Darstellung, die besser mit den weiter unten wiedergegebenen Verteilungskurven der Röntgenstrahlintensität vergleichbar ist. Es ist hier als Ordinate, in relativem Maß, diejenige Anzahl der Elektronen aufgetragen, die unter dem betreffenden Winkel  $\vartheta$  in die Raumwinkeleinheit gestreut werden.

Man bemerkt, daß die Diffusion selbst in dieser sehr dünnen Schicht nicht unbedeutlich ist, zumal

wieder auf die verstärkende Wirkung der ungleichmäßigen Dicke hinzuweisen ist. Andererseits ist aber auch zu beachten,

daß die Diffusion (wie übrigens auch der Geschwindigkeitsverlust) sich erst allmählich in der Schicht einstellt, daß also im Mittel mit geringeren Werten zu rechnen wäre.

Die Anforderungen, die an eine dünne Schicht zu stellen waren, sind somit für die größeren Geschwindigkeiten hinreichend gut erfüllt, bei den geringeren, besonders bei 16,4 kV, dagegen nicht mehr im wünschenswerten Maße, was bei den betreffenden Messungen zu berücksichtigen sein wird. Noch dünneren Schichten sind aber gerade aus Aluminium schwer herstellbar.

## II. Untersuchungen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung

### 5. Allgemeine Spektralgleichung

Die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum einer *massiven* Antikathode läßt sich bekanntlich am einfachsten darstellen, wenn man die Intensität  $J_\nu$  in Frequenzeinheiten rechnet. Die Spektralgleichung lautet dann:

$$(1) \quad J_\nu = C \cdot Z(\nu_0 - \nu),$$

worin  $\nu_0$  die der Röhrenspannung  $V$  entsprechende Grenzfrequenz,  $Z$  die Atomnummer des Antikathodenmaterials und  $C$  eine von  $V$  und  $Z$  unabhängige Konstante bedeuten. Sie gilt für die unter  $\vartheta = 90^\circ$  emittierte Strahlung und ist abgeleitet aus Messungen<sup>1)</sup>, die sich nur bis zu 12 kV erstrecken; aus Isochromatenmessungen von Webster und Hennings<sup>2)</sup> ist aber mit sehr großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß sie auch für höhere Spannungen noch gültig ist. Es ist zu bemerken, daß sie in der Form (1) nur angenähert richtig ist; will man den genauen beobachteten Verlauf wiedergeben, so ist rechts noch ein Summand hinzuzufügen, der jedoch gegenüber dem ersten Gliede klein ist und, da er  $Z^2$  proportional ist, hier bei Aluminium vernachlässigt werden kann.

Soweit man nur die Geschwindigkeitsverluste in der massiven Antikathode in Betracht zieht, läßt sich hieraus

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 548. 1922.

2) D. L. Webster und A. E. Hennings, Phys. Rev. 21. S. 312. 1923; vgl. auch R. Glocker und E. Kaupp, Ztschr. f. techn. Physik 7. S. 434. 1926.

sofort, wie Webster und Hennings (a. a. O.) gezeigt haben, die für eine *dünne Schicht* zu erwartende Intensitätsverteilung ( $i_v$ ) durch Differentiation nach  $V$  (oder  $v_0$ ) ableiten. Man erhält für die Schichtdicke  $dx$

$$(2) \quad i_v \cdot dx = C \cdot Z \cdot \left( \frac{d V}{d x} \right) \cdot dx$$

mit der neuen, durch eine einfache Umrechnung aus  $C$  abzuleitenden Konstanten  $C'$ . Die Intensität im Spektrum einer dünnen Schicht sollte also von der Frequenz unabhängig sein, und zwar ist, wie hervorgehoben werden mag, Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Ableitung lediglich die, daß beim Eindringen der Kathodenstrahlen in die Antikathode die Geschwindigkeitsverluste gegenüber echten Absorptionsakten erheblich überwiegen, daß also die *Anzahl* der Elektronen die gleiche bleibt, wenn ihre Geschwindigkeit um  $dV$  abnimmt. Art und Größe der Geschwindigkeitsverluste kommen erst dann in Betracht, wenn man die Ordinatenhöhe zu bestimmen sucht, die nach (2) proportional  $dV/dx$  ist. Setzt man nach dem Thomson-Whiddingtonschen Gesetz diese Größe  $= b/2 V$ , so folgt

$$(2') \quad i_v \cdot dx = C \cdot Z \cdot \frac{b}{2 V} \cdot dx.$$

Wieweit aber dieses Gesetz, das unmittelbar auch den Verlauf einer Isochromate, als Hyperbel  $1/V$ , bestimmt, für die Strahlung einer dünnen Schicht wirklich gültig ist, läßt sich im voraus nicht beurteilen, da überdies noch eine Abhängigkeit von der Emissionsrichtung vorhanden ist. Die Beobachtung an einer massiven Antikathode gibt aber eine undefinierte, nämlich nur teilweise Mittelung hierüber.

#### 6. Methode der Absorptionsuntersuchung

Zur experimentellen Untersuchung des Spektrums konnte, wie eingangs schon hervorgehoben wurde, die an sich beste Methode einer spektralen Zerlegung mit dem Kristallspektrometer nicht verwendet werden. Vielmehr war ich gezwungen, auf die alte Methode der Absorptionsanalyse zurückzugreifen. Man bestimmt bei dieser bekanntlich den Absorptionskoeffizienten der Gesamtstrahlung in einem Al-Filter geeigneter

Dicke bei schrittweise veränderter Dicke eines vorgeschalteten Al-Filters. Der Absorptionskoeffizient wird dann mit zunehmender Vorschaltdicke um so stärker abnehmen, je mehr langwellige Anteile die Strahlung enthält. Sein Verlauf gibt also ein rohes Bild der spektralen Zusammensetzung.

Es ist aber natürlich nicht möglich, aus dem experimentell bestimmten Verlauf des Absorptionskoeffizienten das Gesetz der spektralen Energieverteilung abzuleiten. Man kann jedoch den umgekehrten Weg einschlagen: Man nimmt eine bestimmte spektrale Verteilung an — etwa nach Gleichung (2) — berechnet hiermit die Intensitäten, wie sie bei verschiedener Filterung zu erwarten sind und stellt dann durch einen Vergleich mit den gemessenen Absorptionskoeffizienten fest, ob diese mit der angenommenen spektralen Verteilung verträglich sind.

Eine solche Berechnung läßt sich, da der Absorptionskoeffizient  $\mu$  des Aluminiums in Abhängigkeit von der Frequenz hinreichend genau bekannt ist, leicht durchführen. Es ist dabei nur zu beachten, daß die Strahlung in der zur Messung benutzten Ionisierungskammer nur zum Teil absorbiert wird und daß auch dieser Bruchteil seinerseits von der Frequenz abhängt, daß also die „spektrale Empfindlichkeit“ der Kammer zu berücksichtigen ist. Man führt eine solche Rechnung am einfachsten graphisch durch, indem man zu jeder Filterstärke die spektrale Verteilungskurve der durchgelassenen Strahlung konstruiert. Ihre Wiedergabe im einzelnen kann hier unterbleiben, da die Kurven naturgemäß in quantitativer Hinsicht nur für die gerade von mir benutzte Anordnung Gültigkeit haben.

Die Dicke der zu diesen Messungen verwendeten Aluminiumfilter habe ich durch Absorptionsmessungen mit spektral zerlegter Strahlung ( $\text{AgK}\alpha$ ) bestimmt; der Absorptionskoeffizient von  $\text{CH}_3\text{J}$  (Füllung der Ionisierungskammer) wurde nach der schönen tabellarischen Zusammenstellung von Jönsson<sup>1)</sup> berechnet. Die Absorption in der Luftstrecke bis zur Kammer kann, wie die Auswertung ergab, vernachlässigt werden.

1) E. Jönsson, Absorptionsmessungen im langwelligen Röntgengebiet und Gesetze der Absorption. Dissertation Upsala, 1928.

## 7. Absorptionsuntersuchungen im Azimut 90°

Messungen dieser Art wurden ausgeführt bei einer Spannung von 31 kV und Dicken der vorgeschalteten Aluminiumfilter, die schrittweise von 0,2 mm (Dicke der Fenster an der Röhre und der Ionisierungskammer) bis 8,2 mm verändert wurden. Bestimmt wurde jeweils die durch ein Filter von 0,66 mm Al wirkte Schwächung der Strahlung.

Um zunächst zu prüfen, ob die Methode hinreichend sichere Schlußfolgerungen gestattet, habe ich Absorptionsmessungen an der Gesamtstrahlung einer massiven Aluminiumantikathode ausgeführt, die als 0,2 mm starkes Blech an die Stelle der Folie gesetzt wurde; alle sonstigen Versuchsbedingungen blieben exakt die gleichen. Für die Berechnung ist in diesem Falle naturgemäß das Spektrum der massiven Antikathode nach Gleichung (1) zugrunde zu legen.

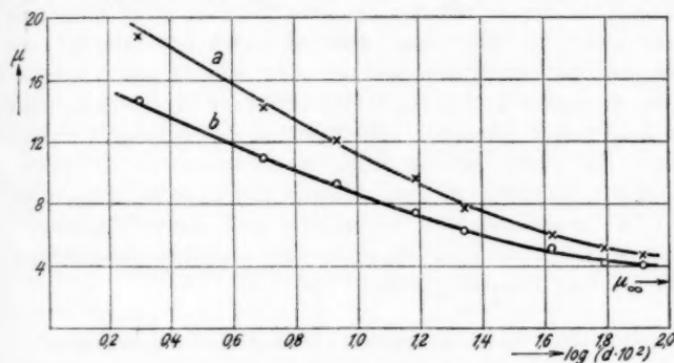
In den ersten beiden Spalten der Tab. 1 sind neben den so berechneten Schwächungswerten die gemessenen angegeben. Fig. 3 zeigt den aus der Schwächung berechneten Absorptionskoeffizienten der Strahlung in Abhängigkeit vom Logarithmus der vorgeschalteten Al-Dicke, die ausgezogene Kurve *a* stellt den berechneten Verlauf dar, die  $\times$  die beobachteten Werte. Die geringe, anscheinend systematische Abweichung bei kleinen Vorschaltdicken, die jedoch die Beobachtungsfehler kaum übersteigt, kann leicht dadurch erklärt werden, daß bei der schwach gefilterten Strahlung sich die Absorption in der Al-

Tabelle 1

Vorschalt- dicke <i>d</i> mm Al	Von 0,66 mm Al durchgelassener Bruchteil der auffallenden Intensität						
	Massive Antikathode		Aluminiumfolie				
	ber.	beob. $\vartheta = 90^\circ$	ber.	beob. $\vartheta = 90^\circ$	beob. $\vartheta = 55^\circ$	beob. $\vartheta = 30^\circ$	beob. $\vartheta = 140^\circ$
0,2	0,28	0,29	0,38	0,38	0,38	0,35	—
0,5	0,38	0,39	0,48	0,48	—	—	—
0,66	0,45	0,45	0,54	0,54	0,54	0,52	0,51
1,53	0,54	0,53	0,62	0,61	0,62	0,60	0,59
2,2	0,59	0,60	0,66	0,66	0,66	0,65	0,62
4,2	0,67	0,67	0,72	0,71	0,72	0,72	0,71
6,2	0,71	0,71	0,75	0,75	—	—	—
8,2	0,73	0,73	0,76	0,76	—	—	—

Antikathode bemerkbar macht, die bei der Berechnung nicht berücksichtigt wurde. Hiervon abgesehen aber zeigt sich, daß der Verlauf des Absorptionskoeffizienten mit der angenommenen — und in diesem Falle bekannten — spektralen Verteilung in bester Übereinstimmung ist.

Es ist also wohl gerechtfertigt, auch dem Resultat der entsprechenden Messungen an der Strahlung der dünnen Al-Folie einige Beweiskraft zuzusprechen. Diese sind in den beiden folgenden Spalten der Tab. 1 zusammengestellt und



Absorptionskoeffizient der Gesamtstrahlung in Aluminium

Fig. 3

ebenfalls in der Fig. 3 durch die ausgezogene Kurve *b* (Berechnung) bzw. *o* (Messung) veranschaulicht. Man bemerkt, daß hier die Beobachtungen mit der Annahme einer spektralen Verteilung  $i = \text{const}$  durchaus im Einklang sind. Insoweit wird also dieses Verteilungsgesetz bestätigt; es muß aber betont werden, daß die Absorptionsanalyse nicht empfindlich genug ist, um *kleine* Unterschiede erkennen zu lassen, und daß auch, vielleicht, ein anderes Verteilungsgesetz denkbar, wenn auch wenig wahrscheinlich, wäre, welches die gleiche Absorberbarkeit ergibt.

Der Unterschied aber gegenüber der Strahlung einer massiven Antikathode ist auch bei sehr starker Filterung noch erheblich. Der gemeinsame Grenzwert, dem beide Kurven schließlich zustreben (Absorptionskoeffizient der Grenzfrequenz  $\nu_0$ ) ist am rechten Ende der Fig. 3 als  $\mu_\infty$  vermerkt.

In der ersten seiner beiden oben genannten Arbeiten glaubte Duane durch ähnliche Filterungsversuche an der Bremsstrahlung des Quecksilberdampfes eine nahe monochromatische Strahlung von der Grenzfrequenz  $v_0$  festgestellt zu haben, deren Absorptionskoeffizient also im ganzen Bereich konstant =  $\mu_\infty$  sein müßte. Da ein solches Resultat sehr merkwürdig erscheinen müßte, habe ich sehr eingehende Messungen der hier besprochenen Art ausgeführt; erst nach Abschluß meiner Untersuchungen wurde mir die zweite Arbeit Duanes bekannt, in der er selbst sein erstes Resultat nicht mehr aufrecht hält. Er beschreibt dort weitergehende Absorptionsversuche, die er in der gleichen Art, wie ich es hier getan habe, auswertet und gelangt ebenfalls zu dem Resultat, daß die gemessenen Absorptionskoeffizienten im Einklang sind mit denen, die unter der Annahme einer spektralen Verteilung  $i = \text{const}$  berechnet werden. Duane hat seine Messungen bei 11,78 kV ausgeführt und es verdient wohl hervorgehoben zu werden, daß Messungen unter so verschiedenen Bedingungen zum gleichen Resultat geführt haben.

#### 8. Die Härte in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Es ist aus vielen älteren Untersuchungen bekannt, daß die Absorbierbarkeit der Strahlung in verschiedenen Emissionsrichtungen verschieden ist. Da die Grenzfrequenz des Spektrums stets die gleiche bleibt, muß dies durch Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung erklärt werden, wie sie auch in einem Falle von Wagner mit dem Ionisationspektrometer gemessen wurden.<sup>1)</sup>

Qualitativ die gleiche Erscheinung zeigt sich auch an der Strahlung der dünnen Folie; die Resultate einiger Absorptionsmessungen in den Azimutrichtungen 30°, 55° und 140°, ausgeführt wiederum bei einer Spannung von 31 kV, sind oben in Tab. 1 neben den Daten für die 90°-Richtung angegeben. Bei 55° und 90° ist die Härte der Strahlung anscheinend die gleiche; auch dazwischen sind nach dieser Methode keine die Meßfehler deutlich übersteigenden Unterschiede festzustellen (vgl. jedoch § 16). Nach größeren Azimuten hin wird die

1) E. Wagner, Phys. Ztschr. 21. S. 621. 1920.

Strahlung merklich weicher, die Intensität im langwelligen Teile des Spektrums also relativ größer. Daß auch nach kleineren Azimuten hin die Strahlung weicher wird, mag zunächst überraschen, denn es ist, soviel ich sehe, im allgemeinen die Ansicht verbreitet, daß die Härte stetig gegen das Azimut Null hin zunehme, im Sinne eines Dopplereffekts der Impulsbreite. Es sei aber darauf hingewiesen, daß es Stark<sup>1)</sup> nach seinen Messungen aus dem Jahre 1910 als wahrscheinlich hinstellte, daß die Härte in der Gegend von  $50-60^\circ$  ein Maximum aufweise.

Ich habe diese Messungen nicht weiter ausgedehnt, da die Härteunterschiede aus den weiter unten zu besprechenden azimutalen Verteilungskurven für verschiedene Wellenlängen deutlicher hervorgehen; dort wird auch noch näher darauf einzugehen sein, daß sie bei einer massiven Antikathode wahrscheinlich von anderer Art und durch Diffusion der Kathodenstrahlen vorgetäuscht sind. Hier möchte ich nur noch auf den Umstand hinweisen, daß die Härteunterschiede sich nur bei schwacher Filterung zeigen und schon von etwa 4 mm Al ab nicht mehr feststellbar sind, während sie gegenüber der Strahlung der massiven Antikathode nach Tab. 1 auch bei sehr viel stärkerer Filterung noch deutlich hervortreten. Die Unterschiede der spektralen Zusammensetzung in verschiedenen Emissionsrichtungen sind also offenbar von anderer Art als der Unterschied gegenüber dem Spektrum einer massiven Antikathode.

Innerhalb eines Winkelbereichs von etwa  $45-110^\circ$  kann die spektrale Zusammensetzung anscheinend noch mit guter Annäherung zu  $i = \text{const}$  angenommen werden; da in diesem Bereich etwa 70 Proz. der insgesamt emittierten Strahlung liegen, ist es möglich, daß dieses Verteilungsgesetz in Wahrheit im Mittel über alle Richtungen gilt, wie es z. B. die Theorie von Kramers<sup>2)</sup> ergeben hatte. Die Beobachtungen jedenfalls wären mit einer solchen Annahme noch verträglich.

### III. Isochromaten

#### 9. Verwendung selektiv absorbierender Filter

Mit Filtern aus Materialien, deren  $K$ -Absorptionskante im passenden Spektralgebiet liegt, kann man, wenn sie nur hin-

1) J. Stark, Phys. Ztschr. **11**, S. 107. 1910.

2) H. A. Kramers, Phil. Mag. **46**, S. 886. 1923.

reichend dick gewählt werden, ziemlich enge Bereiche aus *mittleren* Teilen des Spektrums aussondern, im Gegensatz zum Aluminium, das bei genügender Dicke nur die *Grenze* des Spektrums hindurchläßt.

Ich habe als solche Filter *Zinn*, *Silber* und *Zirkon* (dieses in Form des Oxyds) benutzt; die hier interessierenden allgemeinen Daten für diese Filter sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Dicken wurden, möglichst groß, so gewählt, daß die Strahlungsintensität zu sicheren Messungen gerade noch ausreichte.<sup>1)</sup> Die spektrale Zusammensetzung der von ihnen durchgelassenen Strahlung läßt sich mit bekannten Werten der Absorptionskoefizienten dieser drei Elemente (nach der Zusammenstellung bei Jönsson a. a. O.) leicht berechnen.

Tabelle 2

Filter	Dicke	Wellenlänge der K-Absorptionskante	Mittl. Wellenlänge der durchgelassenen Strahlung $\lambda_m$
Sn	0,4 mm	0,424 Å	0,46 Å
Ag	0,2 mm	0,485	0,53
Zr	0,21 g/cm <sup>3</sup>	0,687	0,73

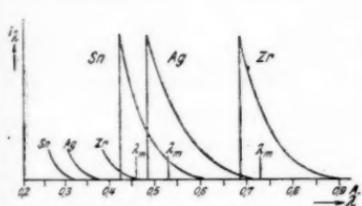
Sie wird, für die Strahlung der dünnen Schicht, veranschaulicht durch Fig. 4, und zwar habe ich hier die Darstellung in Wellenlängen gewählt, da diese wohl allgemein geläufiger ist. Die spektrale Zusammensetzung der Primärstrahlung ist dann, da  $i_\lambda = \frac{c}{\lambda^2} i_\nu$ , zu  $i_\lambda = \text{const} \frac{1}{\lambda^2}$  anzusetzen. Es ist ferner, wie oben bereits angegeben, die spektrale Empfindlichkeit der mit Jodmethyldampf gefüllten Ionisierungskammer und die Absorption in den Al-Fenstern berücksichtigt. Den Kurven der Fig. 4 ist die mittlere Wellenlänge  $\lambda_m$  der gefilterten Strahlung zu entnehmen, wie sie in Tab. 2 angegeben ist.

Im gewünschten Sinne wirksam sind natürlich derartige Filter nur dann, wenn die Röhrenspannung nicht zu hoch ist, da andernfalls kurzwellige Strahlung in stärkerem Maße durch-

1) Im Maximum der Durchlässigkeit schwächen sie auf etwa 10 (Zr 4) Proz.; trotz dieser starken Filterung ist der Intensitätsgewinn gegenüber einer spektralen Zerlegung noch ungeheuer groß.

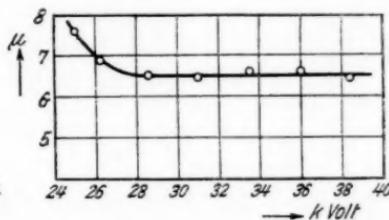
gelassen wird. Die Anfänge dieser Spektralbereiche sind in Fig. 4 angedeutet; sie treten mit merklicher Intensität auf, wenn die Spannung beim Zr- bzw. Ag- oder Sn-Filter die Werte 31 bzw. 40 oder 46 kV überschreitet; nur bis zu diesen Spannungen, d. h. bis zum etwa 1,6fachen der jeweiligen *K*-Anregungsspannung, sind also die Filter brauchbar.

Innerhalb dieses Spannungsintervalls sollte die Zusammensetzung einer so gefilterten Strahlung konstant bleiben, da die Gestalt des Spektrums einer dünnen Schicht, abgesehen von



Berechnete Spektren der gefilterten Strahlung

Fig. 4



Absorptionskoeffizient der durch 0,2 mm Ag gefilterten Strahlung

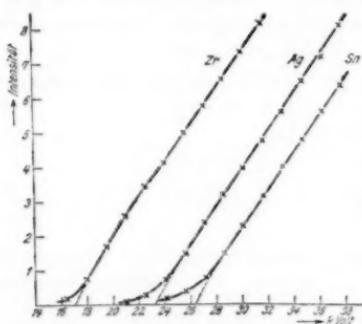
Fig. 5

der Verschiebung der Grenzwellenlänge, sich nicht ändert. Daß dies auch in der Tat der Fall ist, ließ sich leicht durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten in Aluminium feststellen. Als ein Beispiel zeigt Fig. 5 Absorptionsmessungen an der durch 0,2 mm Ag gefilterten Strahlung bei verschiedenen Spannungen. Der Absorptionskoeffizient ist über einen großen Bereich konstant und nimmt nur zu, wenn mit abnehmender Spannung die Grenze des Spektrums sehr nahe an die Absorptionskante heranrückt. Sein Wert ist in Übereinstimmung mit der aus Fig. 4 bestimmten mittleren Wellenlänge; das gleiche gilt für die beiden anderen Filter.

Verwendet man die gleichen Filter bei der Strahlung einer massiven Antikathode, so findet man eine Strahlung, deren Härte in geringem Maße von der Spannung abhängt; sie ist im Mittel etwas weicher als die einer dünnen Schicht. Beides ist leicht verständlich, wenn man sich die andere Gestalt des Spektrums vergegenwärtigt.

10. Isochromaten im Azimut  $90^\circ$ 

Die mit solchen Filtern zu erhaltende Strahlung scheint also hinreichend homogen zu sein, um eine experimentelle Bestimmung des Verlaufes von Isochromaten zu ermöglichen, wenn auch nur in einem kleinen Spannungsbereich. Eine Kontrolle, ob die Methode zuverlässige Resultate liefert, ist auch hier wieder möglich durch entsprechende Messungen an einer massiven Antikathode. Für eine solche ist aus zahlreichen Spektraluntersuchungen bekannt, daß die Isochromate gemäß Gleichung (1) angenähert linear von der Grenzspannung aus ansteigt.



Isochromaten der gefilterten Strahlung  
einer massiven Antikathode

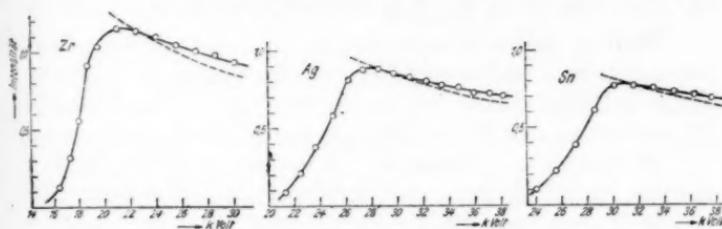
Fig. 6

definierte Grenzspannung, fehlt, ist leicht verständlich, da ja die Strahlung nicht wirklich monochromatisch ist. Die Geraden lassen sich aber, wie in der Figur angedeutet ist, im unteren Teile zwangslässig so verlängern, daß sie bei der der mittleren Wellenlänge  $\lambda_m$  (Tab. 2) zugehörigen richtigen Grenzspannung einmünden; am klarsten beim Zirkonfilter, dessen  $\Delta\lambda$ -Bereich am kleinsten ist. Die geringe Abhängigkeit der mittleren Wellenlänge von der Spannung, auf die oben hingewiesen wurde, ist im Kurvenverlauf nicht ausgeprägt. Möglicherweise wird sie kompensiert durch die leichte Krümmung der Isochromate gegen die Abszissenachse, wie sie sich als Folge der Absorption in der Antikathode bei spektraler Untersuchung zeigt.<sup>1)</sup>

1) Z. B. bei D. L. Webster u. A. E. Hennings, Phys. Rev. 21. S. 312. 1923.

Die Messungen, die mit der gefilterten Strahlung einer massiven Al-Antikathode ausgeführt wurden, sind in Fig. 6 dargestellt. Sie zeigen ganz den erwarteten Verlauf und beweisen damit die Brauchbarkeit der Filtermethode. Daß das sonst charakteristische Merkmal der Röntgenisochromaten: die scharf

Die entsprechenden Messungen an der Strahlung der Al-Folie sind in Fig. 7 dargestellt; der Ordinatenmaßstab ist gegenüber Fig. 6 vergrößert, wie aus der Bezifferung zu ersehen ist. Die Isochromaten zeigen nun hier das wesentlich andere Bild einer mit wachsender Spannung abnehmenden Intensität, eine ungewohnte und bei der Messung sonderbar anmutende Erscheinung. Im einzelnen ist zu bemerken, daß der anfänglich flachere Anstieg wieder auf die Inhomogenität der Strahlung zurückzuführen ist. Der ansteigende Teil der Kurven geht über die Anregungsspannung der Wellenlänge der  $K$ -Ab-



Isochromaten der gefilterten Strahlung der dünnen Aluminiumfolie

Fig. 7

sorptionskante hinaus; dies ist begründet in den Geschwindigkeitsverlusten der Kathodenstrahlen, die sich ihrerseits hieraus bestimmen lassen, wie in § 4 bemerkt wurde.

Nach Gleichung (2') war als Isochromate für die dünne Schicht eine Hyperbel  $1/V$  zu erwarten; solche sind zu den Kurven der Fig. 7 gestrichelt eingetragen. Der beobachtete Abfall ist etwas flacher, und zwar ist der Unterschied größer als die Fehler der einzelnen Messung. Die hier angewandte Methode ist aber als solche doch nicht genau genug, um eine definitive Aussage über diesen geringen Unterschied zu gestatten.

Zum Maßstab der Fig. 6 ist noch zu bemerken, daß die relativen Intensitäten für die Strahlung der drei Filter dort so dargestellt sind, daß die Isochromaten einander parallel verlaufen, wie es nach Gleichung (1) sein muß. Der gleiche relative Maßstab ist dann in Fig. 7 verwendet und es sollten dann also auch dort die Intensitäten für die drei Wellenlängen im richtigen Verhältnis stehen, also nach Gleichung (2') für

eine bestimmte Spannung die gleichen sein. Dies ist annähernd erfüllt; von  $\text{Sn}$  zu  $\text{Zr}$  macht sich ein im Vergleich zum Spektrum der massiven Antikathode nur sehr geringer Anstieg der Intensität um etwa 15 Proz. bemerkbar. Es ist aus verschiedenen Gründen schwer, die relativen Intensitäten genau zu bestimmen und miteinander zu vergleichen; es kann deshalb dieser Befund, soweit eben seine Genauigkeit reicht, als eine Bestätigung der Absorptionsuntersuchungen betrachtet werden.

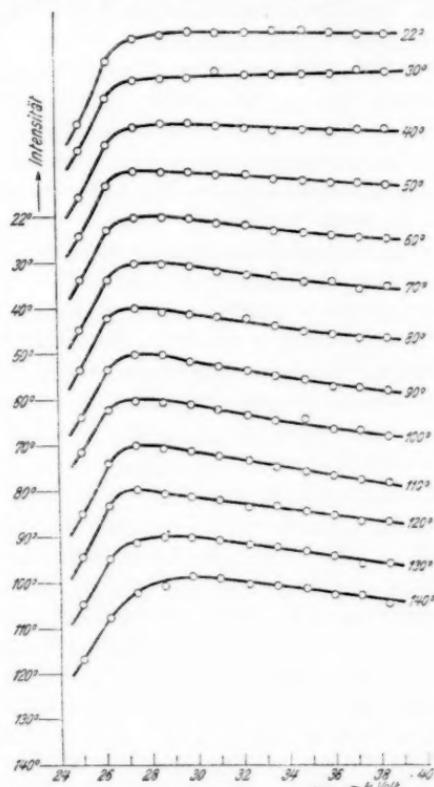
#### 11. Isochromaten in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Weitere Beobachtungen zeigen, daß die nahe Übereinstimmung mit dem erwarteten Hyperbelverlauf in gewissem Sinne zufälliger Natur ist: die Gestalt der Isochromaten ist in ausgesprochener Weise abhängig von der Emissionsrichtung.

Messungen in verschiedenen Azimuten wurden ausgeführt mit der durch  $\text{Ag}$  gefilterten Strahlung; die Ergebnisse sind in Fig. 8 zusammengestellt. Es sind dort, um den Vergleich der Kurven untereinander zu erleichtern, die Ordinaten so gewählt, daß bei 28 kV die Intensität für alle Azimutrichtungen die gleiche ist; die Ordinatennullpunkte der einzelnen Kurven sind stufenweise gegeneinander verschoben und am linken Rande durch horizontale Striche gekennzeichnet.

Die Darstellung läßt erkennen, daß nach kleineren Azimuten hin der Isochromatenverlauf systematisch flacher wird und schließlich in einen horizontalen Verlauf übergeht; weniger stark ausgeprägt macht sich eine solche Verflachung auch nach größeren Emissionswinkeln hin bemerkbar. Der Abfall ist am steilsten bei etwa  $90^\circ$ , möglicherweise bei einem etwas größeren Winkel. Genau ist dies nicht festzulegen, denn es handelt sich bei diesen Messungen um die Bestimmung relativ kleiner Unterschiede bei an sich recht geringen Intensitäten. Ich möchte deshalb, wenn auch wiederholte Messungen im einzelnen gute Übereinstimmung ergaben, nur Wert legen auf den allgemeinen Charakter der Winkelabhängigkeit. Es sind auch wohl kleine Abweichungen vom systematischen Gang, wie sie etwa die  $30^\circ$ -Isochromate zeigt, auf Meßfehler zurückzuführen. Gerade hier, bei kleinen Azimuten, ist die genaue Messung durch die oben in § 3 erwähnte Streustrahlung erschwert; da

diese von massiven Metallteilen stammt, ist ihre Intensität stark von der Spannung abhängig und erreicht im Maximum (bei  $22^\circ$  und 38 kV) bis zu 15 Proz. der gesamten Intensität.



Isochromaten in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung

Fig. 8

An einer massiven Antikathode und mit spektral zerlegter Strahlung sind von Nicholas<sup>1)</sup> vergleichende Messungen des Isochromatenverlaufes in verschiedenen Emissionsrichtungen ausgeführt worden. Bei Beobachtung unter  $36^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $144^\circ$  findet er Unterschiede nur in der Anfangskrümmung; oberhalb

1) W. W. Nicholas, Phys. Rev. 29, S. 619. 1927.

des etwa 1,1fachen Wertes der Grenzspannung zeigen alle Isochromaten unabhängig vom Azimut den gleichen linearen Anstieg, ein Anzeichen, daß die im Elementarprozeß vorhandenen Unterschiede hier durch die Diffusion der Kathodenstrahlen bereits vollkommen ausgelöscht sind.<sup>1)</sup>

An den in Fig. 8 dargestellten Ergebnissen fällt auf, daß sich bei Mittelung über alle Azimutrichtungen ein Isochromatenverlauf ergibt, der offenbar flacher<sup>2)</sup> ist als der Hyperbelverlauf  $1/V$  und der für eine massive Antikathode demnach (da sie nämlich nach dem Ergebnis der Arbeit von Nicholas eben eine solche Mittelung darstellt) einen nicht linearen Anstieg erwarten ließe. Die Frage scheint mir von Interesse zu sein im Hinblick auf Probleme des Geschwindigkeitsverlustes und der Absorption von Kathodenstrahlen; aber ich möchte nicht näher darauf eingehen, solange nicht durch Messungen an spektral zerlegter Strahlung der Isochromatenverlauf für die Strahlung einer dünnen Schicht quantitativ festgelegt ist.

#### IV. Die azimutale Intensitätsverteilung

##### 12. Vorbemerkungen

Für die Vorstellungen, die man sich vom Wesen des Emissionsvorganges wird bilden müssen, ist es von besonderem Interesse, die räumliche Verteilung der Strahlungsintensität zu untersuchen. Sie ist, wie angenommen werden darf und auch im folgenden vorausgesetzt werden soll, zylindersymmetrisch um die Achse des einfallenden Kathodenstrahls, unsymmetrisch aber in bezug auf die hierzu senkrechte Ebene. Wie schon aus den Untersuchungen von Stark und Kaye aus dem Jahre 1909, sowie verschiedenen anschließenden

1) W. W. Nicholas zieht gerade aus diesem gleichmäßig linearen Anstieg Schlußfolgerungen auf die Gestalt des Bremsspektrums einer dünnen Schicht in Abhängigkeit von der Emissionsrichtung. Es ist hierfür erforderlich noch die Kenntnis der Abhängigkeit der Gesamtintensität von der Spannung für eine bestimmte Richtung; es ist wohl etwas problematisch, wenn er diese aus der Formel bestimmt, die A. Sommerfeld für die klassische Strahlung eines geradlinig gebremsten Elektrons abgeleitet hat. Die Schlußfolgerungen, zu denen Nicholas gelangt, sind nicht im Einklang mit den im Abschn. II besprochenen Ergebnissen meiner Messungen; es geht aus dem hier Gesagten wohl hinreichend deutlich hervor, daß sie auch nicht zutreffend sein können.

2) In diesem Punkte besteht also auch keine volle Übereinstimmung mit den Aussagen der Theorie von Kramers.

Arbeiten bekannt ist, wird die größere Intensität in den vorderen Halbraum emittiert; ein Maximum liegt in der Gegend von etwa 50—70°.

Es ist klar, daß gerade hier die Diffusion der Kathodenstrahlen in einer massiven Antikathode, wie sie in allen früheren Arbeiten stets verwendet wurde, sehr störend wirken muß, und daß allein eine Untersuchung an dünner Schicht brauchbare Ergebnisse liefern kann. Es ist weiter zu beachten, daß man nicht nach der Gestalt einer Intensitätsverteilungskurve schlechthin fragen kann, sondern daß diese für verschiedene Bereiche des Spektrums gesondert zu betrachten ist, und daß also auch da, wo die Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit untersucht werden soll, vor allem der Spektralbereich definiert sein muß, der bei der Messung erfaßt wurde.

Durch Anwendung verschiedener Filter ließen sich ausreichend exakte Versuchsbedingungen schaffen, so daß die azimutale Intensitätsverteilung in ihrer Abhängigkeit sowohl von der Wellenlänge als auch von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit untersucht werden konnte. Es ist bei diesen Untersuchungen, also einem direkten Vergleich der in verschiedene Richtungen ausgestrahlten Intensität, auf richtige Justierung der Ionisierungskammer mit ihren Spalten besonders zu achten, damit in keiner Richtung eine Abblendung eintritt. Es ist weiter hier besonderes Gewicht zu legen auf gleichzeitige Messung der Streuintensität bei kleinen und großen Azimuten, über die hier allgemein zu sagen ist: sie macht sich bemerkbar bei Winkeln, die < etwa 40° und > etwa 130° sind und steigt dann ziemlich rasch an. An den äußersten Grenzen der Messungen, d. h. bei 22° bzw. 150° beträgt sie maximal etwa 0,7 bzw. 0,4 in den Ordinateneinheiten der folgenden Figg. 9 und 11; obwohl die Unsicherheit in ihrer Bestimmung, wegen der starken Richtungsabhängigkeit, etwa 20 Proz. betragen mag, ist doch der Fehler nicht groß, der hierdurch in die Bestimmung der wahren Kurvenform hereinkommen kann.

Die Messungen dieser Art erstreckten sich meist über ziemlich lange Beobachtungszeiten, in deren Verlauf Änderungen der Intensität um einige Prozent nicht zu vermeiden waren; hierauf ist die geringe Streuung der Beobachtungs-

punkte, wie sie die folgenden Kurven zeigen, zurückzuführen. Die in allen Fällen wiederholt ausgeführten Messungen der gleichen Art haben jedoch stets recht genau den gleichen Verlauf der ausgleichenden Kurve ergeben, so daß hierdurch keine wesentliche Unsicherheit bedingt sein kann.

### 13. Verteilungskurven in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Bei einer konstanten Spannung von 31 kV wurde die azimutale Intensitätsverteilung für 3 Wellenlängenbereiche des Spektrums bestimmt: einmal für einen Bereich möglichst nahe

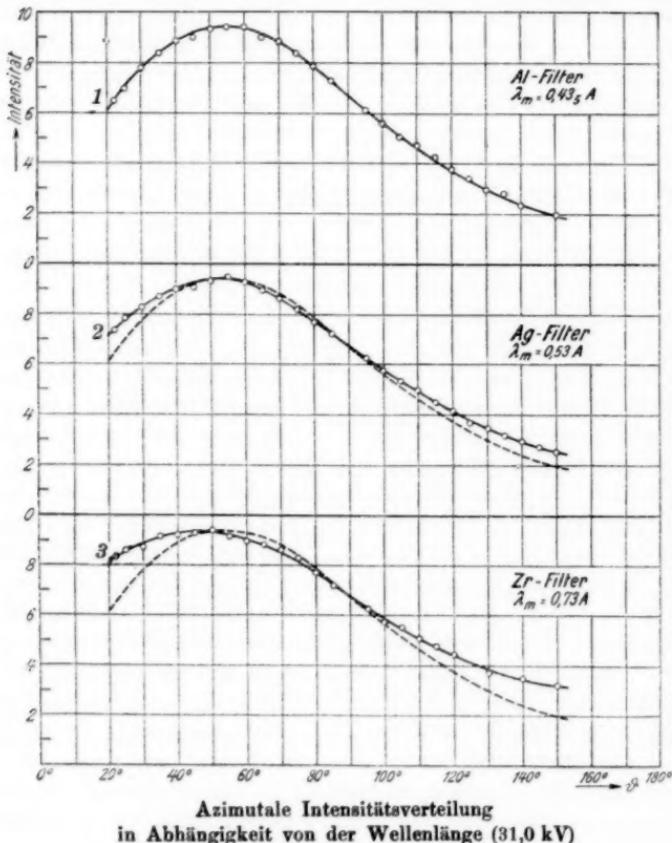


Fig. 9

der Grenzwellenlänge (0,40 Å), aus der Gesamtstrahlung ausgesiebt durch 8 mm Aluminium; die mittlere Wellenlänge dieses Bereiches liegt bei 0,435 Å (vgl. weiter unten Fig. 10). Bereiche weiter im langwelligen Gebiete wurden durch die bereits oben verwendeten und näher gekennzeichneten Filter aus Silber und Zirkon gewonnen.

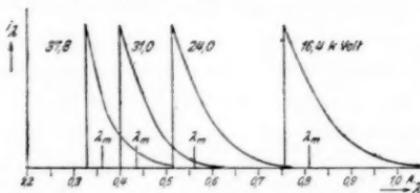
Die 3 Verteilungskurven sind in Fig. 9 dargestellt; die Intensität der Streustrahlung ist hierbei bereits in Abzug gebracht. Gemäß dem Resultat der vorhergehenden Abschnitte, wonach für die 90°-Richtung die spektrale Verteilung jedenfalls sehr angenähert durch  $i = \text{const}$  gegeben ist, sind die relativen Intensitäten der 3 Kurven so umgerechnet, daß sie für  $\vartheta = 90^\circ$  die gleichen werden. Die Kurve 1 ist zu den beiden folgenden gestrichelt eingetragen, um einen Vergleich zu erleichtern. Dieser zeigt deutlich eine charakteristische Abhängigkeit von der Wellenlänge, auf die im einzelnen weiter unten (§ 16) eingegangen werden soll.

#### 14. Verteilungskurven in Abhängigkeit von der Spannung

Diese Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einer konstanten Spannung erfordert jetzt zunächst eine genaue Festlegung der Versuchsbedingungen, wenn die Spannung variiert werden soll. Hält man hierbei die Wellenlänge konstant, so sind, wie mir scheint, unübersichtliche Ergebnisse zu erwarten; denn die gleiche Wellenlänge, die anfangs etwa die Grenzwellenlänge war, wird mit wachsender Spannung mehr und mehr zu einem langwelligen Teil des Spektrums. Man wird vermuten dürfen, daß die azimutale Intensitätsverteilung irgendwie dadurch bedingt ist, welchen Bruchteil seiner kinetischen Energie das emittierende Kathodenstrahlelektron abgibt, und es wird darum zweckmäßiger sein, die Verteilungskurven zu bestimmen für Wellenlängen, deren Verhältnis zur jeweiligen Grenzwellenlänge das gleiche ist. Am einfachsten auszuführen ist dies, wenn man die jeweilige Grenzwellenlänge selbst wählt bzw. einen ihr nahe benachbarten Spektralbereich, wie er sich durch starke Filterung mit Aluminium gewinnen läßt.

Ich habe Messungen dieser Art für vier verschiedene Spannungen ausgeführt und dabei das Al-Filter jeweils so gewählt, daß die verbleibende Intensität zur Messung gerade

noch ausreichend war. Bei Spannungen von 37,8, 31,0, 24,0 und 16,4 kV waren dies Filter von 10, 8, 4 und 1,33 mm Stärke; hierzu kommt noch die Filterung durch 0,2 mm Al der Fenster. Fig. 10 veranschaulicht die spektrale Zusammensetzung der so gefilterten Strahlung; die Kurven sind in der oben bereits (§ 9) angegebenen Weise berechnet.<sup>1)</sup> Wie der Fig. 10 zu entnehmen ist, ist in allen Fällen die mittlere Wellenlänge  $\lambda_m$  der gefilterten Strahlung nur um etwa 8 Proz. größer als die Grenzwellenlänge.



Berechnete Spektren der durch Al gefilterten Strahlung

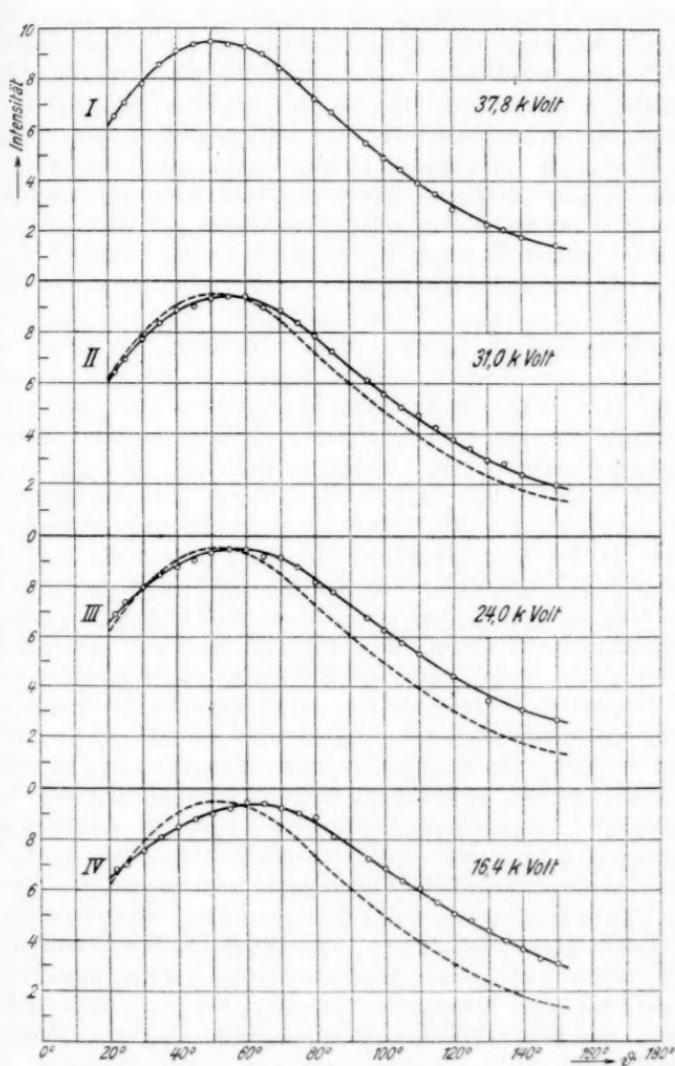
Fig. 10

Das Ergebnis der Messungen selbst ist in Fig. 11 wiedergegeben; die einzelnen Kurven sind hier maßstäblich auf gleiche Höhe der Maxima gebracht. Die Kurve I (37,8 kV) ist zu den weiteren gestrichelt eingetragen; es ist so deutlich die Verschiebung des Maximums zu erkennen, wie sie dem Sinne nach schon aus den alten Untersuchungen bekannt ist.

#### 15. Möglicher Einfluß der Kathodenstrahldiffusion

Es ist nun hier zunächst die Frage zu erörtern, ob die beobachtete Abhängigkeit der spektralen Verteilung von Emissionsazimut, d. h. die Unterschiede in den Verteilungskurven der Fig. 9, überhaupt reell im Wesen des Emissionsvorganges begründet ist oder ob sie nicht erst sekundär unter dem Einfluß der Kathodenstrahldiffusion entsteht. Ein solcher Einfluß kann, wie leicht einzusehen ist, dadurch zustande kommen, daß die stärker gestreuten Elektronen auch stärkeren Geschwindigkeitsverlust erlitten haben, wegen der größeren Zahl

1) Der  $K$ -Absorptionssprung des Jod (Kammerfüllung) bei  $0,37 \text{ \AA}$  macht sich bei dem gewählten Druck nicht als solcher, sondern nur in einer Änderung des Gradienten der Kurve bemerkbar.



Azimutale Intensitätsverteilung in Abhängigkeit von der Spannung  
(Grenzwellenlänge)

Fig. 11

ablenkender Zusammenstöße. Diejenige Strahlung also, die von stärker gestreuten Elektronen emittiert wird, deren Verteilungskurve also breiter ist, wird zugleich im Mittel langwelliger sein. Durch Überlagerung mit der Strahlung nicht abgelenkter Elektronen von der ursprünglichen Geschwindigkeit resultiert also insgesamt eine Strahlung, deren Härte in der Gegend des Intensitätsmaximums am größten ist und die in größeren und kleineren Azimuten weicher ist; das ist aber, soweit es sich zunächst um das qualitative Bild handelt, auch der experimentelle Befund.

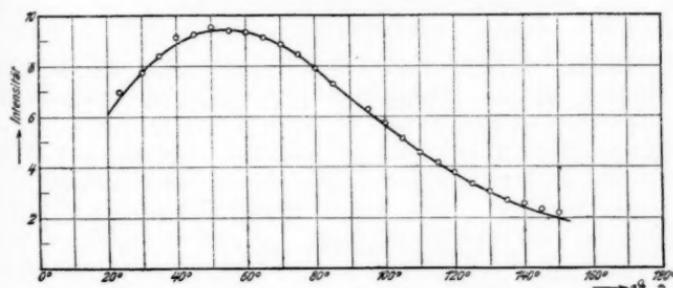
Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß bei einer massiven Antikathode Einflüsse dieser Art vorhanden sind. Die Wirkung der Diffusion wird im ganzen die sein, daß sie etwa reell vorhandene Härteunterschiede verwischt und dafür neue schafft. Es muß sich also darum handeln, zwischen diesen beiden Erscheinungen zu unterscheiden, denn nach § 4 ist ja auch in der dünnen Al-Folie die Diffusion noch merklich.

a) Eine erste Möglichkeit zur Unterscheidung sehe ich in der *Art der Richtungsabhängigkeit*; Härteunterschiede, die erst durch die Diffusison der Kathodenstrahlen hervorgerufen werden, müssen offenbar symmetrisch zur Richtung des Intensitätsmaximums liegen. Man entnimmt aber der Fig. 9, daß dies hier nicht der Fall ist: die Verteilungskurven zeigen mit zunehmender Wellenlänge eine unsymmetrische Verbreiterung unter gleichzeitiger Verlagerung des Maximums. Andererseits haben Messungen an Schichten verschiedener Dicke, also bei verschieden starker Diffusion, Kurven ergeben, die sich symmetrisch zum Maximum verbreitern; diese Messungen sind unter sonst nicht ganz vergleichbaren Bedingungen ausgeführt worden und sollen deshalb hier weiter nicht behandelt werden.

b) Wie oben in § 4 angegeben wurde, beträgt der Geschwindigkeitsverlust der Kathodenstrahlen in der Aluminiumfolie bei 31 kV nicht mehr als etwa 5—6 Proz. Bestimmt man nun Verteilungskurven für verschiedene Wellenlängen, so sollten, wenn die Diffusion allein Unterschiede hervorruft, solche sich deutlich zeigen, wenn man von der Grenzwellenlänge zu einer um etwa 5 Proz. größeren übergeht. Sie sollten aber gering sein und schließlich ganz verschwinden, wenn man von hier weiter zu größeren Wellenlängen fortschreitet; denn

es können sich, da der Geschwindigkeitsverlust begrenzt ist, hierdurch hervorgerufene Unterschiede in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung nur in der Nähe der Grenzfrequenz bemerkbar machen. In der *Art der Wellenlängenabhängigkeit* liegt also ein zweites Mittel, um zwischen einem reellen und einem vorgetäuschten Effekt zu unterscheiden.

Ich habe deshalb zu den oben wiedergegebenen Verteilungskurven eine weitere unter Verwendung des Zinnfilters, bei 31 kV, bestimmt; da die *K*-Absorptionskante von Sn bei 0,425 Å liegt, unterdrückt dieses Filter gerade die kurzen



Vergleich der durch Al (—) und Sn (○) gefilterten Strahlung

Fig. 12

Wellen bis in eine Entfernung von rund 6 Proz. von der Grenze des Spektrums, die bei 0,40 Å liegt. Im Vergleich mit der durch Aluminium gefilterten Strahlung erfüllt also die durch Zinn gefilterte gerade die oben skizzierten Anforderungen. Das Ergebnis dieser Messung zeigt Fig. 12, und zwar sind hier die Beobachtungen mit dem Sn-Filter durch ○ dargestellt, während die ausgezogene Kurve die Messung mit dem Al-Filter nach Fig. 9 (Kurve 1) wiedergibt. Beide stimmen fast vollkommen überein; ob die geringen Unterschiede bei sehr kleinen und großen Azimuten reell sind, läßt sich nicht sicher sagen. Vergleicht man nun damit die systematisch nach längeren Wellen zunehmenden Unterschiede, wie sie die Kurven der Fig. 9 zeigen, so ist der Schluß zu ziehen, daß sie nicht durch die Diffusion hervorgerufen sein können. Daß sie auch nicht wesentlich dadurch entstellt sein können, ist

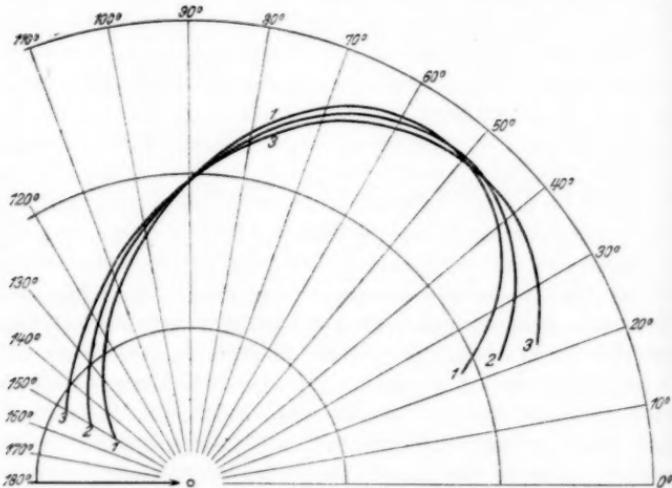
ebenfalls aus der Übereinstimmung der Sn- und Al-Kurven zu schließen.

Es sei in diesem Zusammenhange auch noch einmal auf den in § 8 hervorgehobenen Befund der Absorptionsmessungen hingewiesen, nach dem die Härteunterschiede bei starker Filterung, also für Strahlung nahe der Grenzwellenlänge, nicht bemerkbar sind. Dieser Befund wäre zwar für sich allein kaum beweisend, er ist aber doch mit den übrigen Beobachtungen im Einklang.

#### 16. Diskussion der Ergebnisse

##### a) Form der Verteilungskurven

In Fig. 13 sind die Verteilungskurven der Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge) noch einmal in Polarkoordinaten



Verteilungskurven nach Fig. 9 (Abhängigkeit von der Wellenlänge)

Fig. 13

naten dargestellt; um die Übersichtlichkeit des Bildes nicht zu beeinträchtigen, mußten die einzelnen Beobachtungspunkte hier fortgelassen werden. Man gewinnt aus dieser Zeichnung leichter eine Vorstellung von der räumlichen Verteilung, die hieraus bei Drehung um die Achse des Kathodenstrahls entsteht.

Ihrem allgemeinen Charakter nach zeigen die Kurven eine große Ähnlichkeit mit den schon bekannten, wie sie z. B. von Stark und Loebe an massiven Kohleantikathoden bestimmt wurden. Die Intensitätsunterschiede aber sind hier, wie nicht anders zu erwarten war, größer und gehen bis zu einem Verhältnis von etwa 1:6. Sie sind am stärksten ausgeprägt für die *Grenzwellenlänge* und es wäre hier wohl von besonderem Interesse, den Kurvenverlauf bis in die Richtungen  $0^\circ$  und  $180^\circ$  zu verfolgen; mit meiner bisherigen Anordnung war dies aber leider nicht möglich. Versucht man jedoch eine Extrapolation zu machen, so kommt man ersichtlich für diese beiden Richtungen auf Intensitäten, die von Null nicht sehr verschieden sind. Berücksichtigt man nun, daß gerade in diesen Richtungen die Intensität stark abnimmt, je mehr man sich der Grenzwellenlänge selbst nähert, und daß weiter unter solchen Umständen eine auch nur geringe Diffusion der Kathodenstrahlen von merklichem Einfluß sein muß, so wird man leicht zu der Ansicht geführt, daß für die Grenzwellenlänge die Intensität in den Azimuten  $0^\circ$  und  $180^\circ$  auf den Wert Null heruntergeht. Denkt man sich nämlich umgekehrt eine derartige Verteilungskurve und diese gemäß dem Bilde von der Kathodenstrahldiffusion in Fig. 2 etwas verbreitert, so lassen sich unschwer die beobachteten Intensitäten erklären, die andernfalls im Minimum reichlich gering erscheinen müssen.

Es ergibt sich also damit ein Verhalten, wie es Sommerfeld<sup>1)</sup> für die klassische Ausstrahlung eines geradlinig gebremsten Elektrons abgeleitet hat. Man wird heute eher geneigt sein, an eine Bewegung auf Hyperbelbahnen zu denken; soweit man im übrigen an der Vorstellung eines klassischen oder eines analogen Strahlungsvorganges festhalten will, wird man also annehmen müssen, daß diejenigen Prozesse, die zur Emission der Grenzwellenlänge führen, so verlaufen, daß eine Beschleunigungskomponente senkrecht zur ursprünglichen Bahnrichtung nicht auftritt. Eine Berechnung, die vor einigen Jahren von Neuhöffer<sup>2)</sup> nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip durchgeführt wurde, ist auf größere Kathodenstrahlgeschwindigkeiten nicht ohne weiteres anwendbar und

1) A. Sommerfeld, Phys. Ztschr. 10. S. 969. 1909.

2) M. Neuhöffer, Ann. d. Phys. 81. S. 493. 1926.

auch ohne Rücksicht auf spektrale Unterschiede ausgeführt worden. Soviel ich sehe kann, würde sie aber ein wesentlich anderes Verhalten erwarten lassen; ich erwähne dies, weil bekanntlich das Korrespondenzprinzip die Intensitätsverteilung im Spektrum richtig wiederzugeben vermochte.<sup>1)</sup>

Diese Betrachtungen gelten nur für die Grenzwellenlänge, denn beim Fortschreiten zu *längeren Wellen* zeigt sich nun eine zunehmende Auffüllung gerade der beiden Minima, mit gleichzeitiger Verschiebung des Maximums nach kleineren Winkeln. Wie weit diese Auffüllung geht und ob vielleicht schließlich für  $\lambda = \infty$  das Maximum in das Azimut  $0^\circ$  rückt, vermochte ich bisher nicht festzustellen, da die Filtermethode das Vordringen zu längeren Wellen im Spektrum sehr erschwert.

Im übrigen geben diese Kurven ein anschauliches Bild der Richtungsunterschiede in der spektralen Zusammensetzung der Strahlung. Sie bestätigen die Resultate der Absorptionsmessungen (§ 8), soweit diese reichen; sie zeigen darüber hinausgehend, daß zwischen  $90^\circ$  und  $50^\circ$  die Härte zwar wenig, aber doch noch merklich zunimmt. Die Unterschiede lassen sich hier noch feststellen, da es dank dem stetigen Kurvenverlauf hier leichter möglich ist, kleine Beobachtungsfehler auszugleichen. Ich habe oben angedeutet, daß die spektrale Verteilung  $i_s = \text{const}$  vielleicht für die über alle Richtungen  $\vartheta$  gemittelte Strahlung zutreffend sein könne; da sich hier zeigt, daß in bestimmten Richtungen auch Strahlung größerer Härte vorhanden ist, gewinnt diese Vermutung an Sicherheit.

Es ist wohl zunächst nur auf diesen allgemeinen Charakter der Verteilungskurven Wert zu legen und es scheint mir überflüssig zu sein, nach einer analytischen Darstellung ihrer Form zu suchen, da Anhaltspunkte einer hierfür brauchbaren Theorie fehlen. Es ist nur darauf hinzuweisen, daß unter der Wirkung der noch vorhandenen Kathodenstrahl-diffusion die Kurven hier ein wenig, aber nicht viel, verbreitert erscheinen werden gegenüber ihrer wahren Gestalt.

1) *Anmerkung bei der Korrektur:* Es sei in diesem Zusammenhange noch auf kürzlich veröffentlichte Messungen von P. A. Ross (Journ. Opt. Soc. Amer. **16**, S. 375. 1928) hingewiesen, der an einer massiven Wolfram-Antikathode feststellte, daß die Grenzwellenlänge des Spektrums praktisch vollständig polarisiert ist.

Stärker kann dieser Einfluß sein bei den mit niedriger Spannung gemessenen Kurven der Fig. 12, besonders bei 16,4 kV. Die starke Verflachung dieser Kurve braucht nicht reell zu sein, denn die Diffusion ist bei dieser geringen Spannung auch näherungsweise nicht mehr zu vernachlässigen.

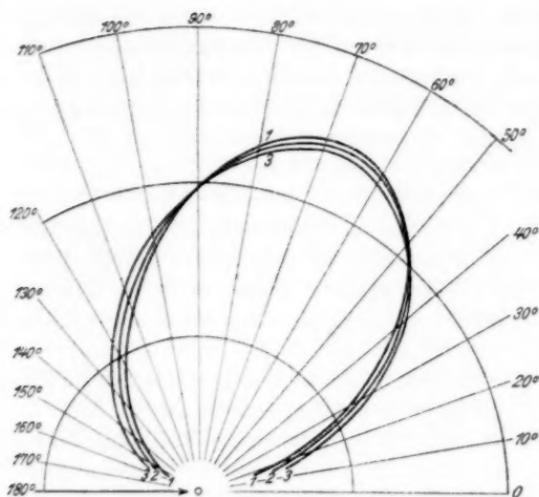
#### b) Lage des Intensitätsmaximums

Wegen der doppelten Abhängigkeit von der Wellenlänge und von der Spannung erscheinen die Verhältnisse hier zunächst wenig übersichtlich. Eine einfache Gesetzmäßigkeit zeigt sich erst, wenn man zu einer etwas anderen Darstellung übergeht.

Bisher war stets, wie es auch sonst in diesem Zusammenhang üblich ist, die unter einem Winkel  $\vartheta$  in einen Raumwinkel konstanter Größe emittierte Strahlungsintensität angegeben. Es liegt aber in mancher Beziehung nahe, die eigentliche *räumliche Verteilung* zu betrachten, d. h. — wenn man etwa an eine quantenhafte Emission denkt — nach der Anzahl der Quanten zu fragen, die überhaupt unter einem bestimmten Winkel  $\vartheta$  gegen die Kathodenstrahlrichtung ausgesandt werden. Man erhält sie aus der bisherigen Größe durch Integration längs des betreffenden „Breitenkreises“, d. h. wegen der angenommenen Zylindersymmetrie durch Multiplikation mit  $\sin \vartheta$ . Eine solche Darstellung gibt also die *Häufigkeit von Emissionsakten in bestimmter Richtung* an.

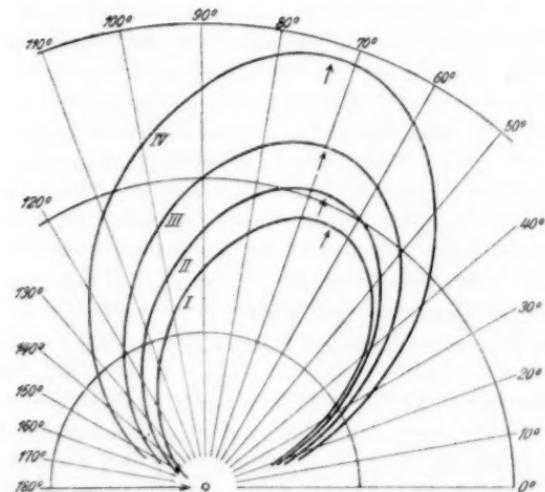
In Fig. 14 sind zunächst die Verteilungskurven der Fig. 13 in dieser Weise umgezeichnet. Das Maximum erscheint hier, wie selbstverständlich ist, bei einem größeren Winkel; aber es erscheint sehr genau für alle Wellenlängen am gleichen Orte und zwar gerade in der Richtung des Maximums der Härte. Man kann also feststellen:

*Das Maximum der Härte liegt in der Richtung der häufigsten Emission; diese ist nur abhängig von der Geschwindigkeit des Kathodenstrahlen. Die Abhängigkeit von der Wellenlänge äußert sich in einer nach beiden Seiten gleichmäßigen Verbreiterung der Kurven, d. h. die Häufung der Emissionsakte in einer bestimmten Richtung ist um so ausgeprägter, die Streuung um diese Richtung um so geringer, je näher die betrachtete Wellenlänge der Grenze des Spektrums liegt.*



Räumliche Intensitätsverteilung (Abhängigkeit von der Wellenlänge)

Fig. 14



Räumliche Intensitätsverteilung (Abhängigkeit von der Spannung)

Fig. 15

Es ist demgemäß zweckmäßig, die Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit nicht für eine bestimmte Wellenlänge zu betrachten, wie sie sich in Fig. 12 zeigt, sondern die Richtung der häufigsten Emission aufzusuchen. Es sind zu diesem Zweck in Fig. 15 die Kurven der Fig. 11, umgerechnet durch Multiplikation mit  $\sin \vartheta$ , in Polarkoordinaten dargestellt. Der Maßstab der relativen Intensitäten ist hier ein anderer: sie sind für die 90°-Richtung entnommen aus dem Isochromatenverlauf nach Fig. 7; die Isochromate bestimmt zwar die Spannungsabhängigkeit der Intensität einer konstanten Frequenz, aber da die Intensität im Spektrum ( $i_\nu$ ) konstant ist, müssen die gleichen relativen Werte auch hier, d. h. für die jeweilige Grenzfrequenz gelten. Sie sind allerdings nicht ganz exakt festzulegen und besonders für 16,4 kV ist eine etwas unsichere Extrapolation erforderlich, aber in roher Näherung werden doch die Kurven so die wahren Intensitätsverhältnisse richtig wiedergeben.<sup>1)</sup>

Die diesen Kurven zu entnehmenden Richtungen der häufigsten Emission,  $\vartheta_0$  (in der Fig. 15 durch Pfeile bezeichnet), sind in der Tab. 3 zusammengestellt. Vergleichsweise sind dort auch in der letzten Spalte die Winkel der Intensitätsmaxima,  $\vartheta_m$ , aus den Verteilungskurven der Fig. 11 angegeben.

Tabelle 3

Geschwindigkeit		$\vartheta_0$	$\vartheta_m$
kV	$v/c$	(Fig. 15)	(Fig. 11)
16,4	0,248	73°	63°
24,0	0,296	70	59
31,0	0,333	67	55
37,8	0,364	64	51

Der Geschwindigkeitsbereich der bisherigen Messungen ist ziemlich klein; und da es zudem schwer ist, die Maxima

1) Es ist zu beachten, daß dieses Bild nur für die in Frequenz-einheiten gerechneten Intensitäten gilt. In Wellenlängeneinheiten nimmt, da  $i_\lambda = \text{const } 1/\lambda^2$  ist, die Intensität mit wachsender Spannung zu; die Gesamtintensität ( $= \int i_\nu d\nu$ ) ist für die 90°-Richtung von der Spannung unabhängig. Die Angabe in Frequenzeinheiten scheint mir deshalb vorteilhaft zu sein, weil die Frequenz dem Energieverlust des Kathodenstrahlelektrons direkt proportional ist.

mit großer Genauigkeit festzulegen (Unsicherheit etwa  $\pm 2^\circ$ ), ist es nicht möglich, eine rein empirische Gesetzmäßigkeit für diesen experimentellen Befund auch nur mit einiger Sicherheit anzugeben. Eine einfache theoretische Begründung aber — man wird geneigt sein, an inverse Prozesse und die dabei benutzten Impulsbeziehungen anzuknüpfen — habe ich nicht auffinden können.

c) Zum Vergleich mit älteren Messungen

an massiven Antikathoden sind die Intensitätsmaxima  $\vartheta_m$ , wie sie in der letzten Spalte der Tab. 3 angegeben sind, heranzuziehen, da diese früher allein bestimmt worden sind und da eine Umrechnung auf  $\vartheta_0$  nicht möglich ist bei Verteilungskurven, deren Gestalt durch Kathodenstrahldiffusion wesentlich entstellt ist. An einer massiven Kohleantikathode ist die Lage des Maximums in Abhängigkeit von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit besonders eingehend von Loebe<sup>1)</sup> untersucht worden, der seinerzeit gute Übereinstimmung mit den Aussagen der Sommerfeldschen Theorie feststellte. Die Winkel der Maxima jedoch, die er fand, sind durchweg wesentlich größer als sie sich hier ergeben haben. Auch Loebe stellte eine Abhängigkeit von der Wellenlänge fest; jedenfalls wird man seine Beobachtung so deuten können, daß bei stärkerer Filterung das Maximum nach größeren Winkeln rückt. Loebe selbst allerdings meint, daß diese Verschiebung durch überlagerte Fluoreszenzstrahlung der zur Filterung benutzten Substanzen (in den meisten Versuchen Cu) hervorgerufen sei, aber ich vermag nicht einzusehen, wie eine Wirkung in diesem Sinne entstehen kann. Die von ihm angegebenen Winkel sind extrapoliert auf die Filterstärke Null; für 31 kV z. B. findet er so ein Maximum bei  $61^\circ$ , das mit zunehmender Filterung bis  $69^\circ$  rückt. Es sind bei einer massiven Antikathode verschiedene Einflüsse denkbar, die auch die Lage des Maximums fälschend beeinflussen können, aber eine eindeutige Ursache für diese starke Abweichung von meinen Ergebnissen kann ich nicht angeben. Man kann vielleicht vermuten, daß auch Versuchsfehler vorliegen, denn Stark<sup>2)</sup> fand, ebenfalls an einer

1) W. W. Loebe, Ann. d. Phys. 44. S. 1033. 1914.

2) J. Stark, Phys. Za. 10. S. 902, 1909; 11. S. 107. 1910.

Kohleantikathode, Maxima bei wesentlich kleineren Winkeln, die mit meinen Werten wohl übereinstimmen können. Ein genauer Vergleich ist aber hier nicht möglich, da bei Stark die Spannung (Induktor) nicht exakt definiert ist.

Die Form der Verteilungskurve wird bei einer massiven Antikathode, wie ich schon oben bemerkt habe, im allgemeinen abgeflacht erscheinen; der wahren Form wird man sich um so mehr annähern, je enger man an die Grenzwellenlänge herangeht und je leichter das Element der Antikathode ist, da bei einem solchen die Diffusion relativ langsam gegenüber den Geschwindigkeitsverlusten erfolgt. Es ist in Übereinstimmung mit dieser Überlegung, daß bei allen älteren Messungen die azimutalen Intensitätsunterschiede sich bei schweren Elementen sehr viel geringer ergeben haben als bei leichten.<sup>1)</sup> Messungen an dünnen Goldfolien, die ich ausgeführt habe, zeigen zwar auch gegenüber Aluminium einen flacheren Intensitätsverlauf, aber der Unterschied ist nicht sehr groß und es scheint mir möglich zu sein, ihn allein auf die bei Gold stärkere Diffusion zurückzuführen.

Es besteht also kein Anlaß, wie es nach den älteren Untersuchungen vielleicht scheinen könnte, eine besondere Abhängigkeit der hier untersuchten Erscheinungen von der Ordnungszahl des Antikathodenelementes anzunehmen.

#### Zusammenfassung

Geschwindigkeitsverlust und Diffusion der Kathodenstrahlen verschleieren die wahren Gesetzmäßigkeiten für den Emissionsvorgang der kontinuierlichen Röntgenstrahlung, so daß aus Beobachtungen an der Strahlung einer massiven Antikathode sichere Aussagen hierüber nicht zu gewinnen sind. Sie lassen sich vermeiden, wenn als Antikathode eine sehr dünne Schicht verwendet wird.

I. Als solche werden Folien aus Blattaluminium von  $0,6\text{ }\mu$  Dicke benutzt, bei denen Geschwindigkeitsverlust und Diffusion sich als hinreichend klein erweisen. Die Folie ist in einer mit konstanter Gleichspannung betriebenen Entladungsrohre besonderer Konstruktion so angebracht, daß die von ihr emit-

1) Z. B. H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 46. S. 85. 1915.

tierter Strahlung in einem Winkelbereich (Azimut  $\vartheta$ ) von  $22^\circ$  bis  $150^\circ$  gegen die Kathodenstrahlrichtung beobachtet werden kann. Ihre Intensität wird durch Ionisation gemessen.

II. Diese ist so gering, daß Untersuchungen mit dem Spektrometer nicht durchgeführt werden konnten. Um trotzdem Aussagen über die spektrale Zusammensetzung der Strahlung zu gewinnen, wird die Absorbierbarkeit in Al in Abhängigkeit von der Dicke vorgesetzter Al-Filter gemessen und mit der unter Annahme einer bestimmten spektralen Intensitätsverteilung berechneten verglichen. Die Brauchbarkeit der Methode wird erprobt durch Vergleichsmessungen an einer massiven Antikathode; für die dünne Folie und  $\vartheta = 90^\circ$  sind die Beobachtungen (Spannung 31 kV) im Einklang mit der Annahme, daß die spektrale Verteilung durch  $i_s = \text{const}$  gegeben sei.

In Abhängigkeit von der Emissionsrichtung ergeben sich von  $90-55^\circ$  keine merklichen Unterschiede; bei  $30^\circ$  und  $140^\circ$  ist die Strahlung weicher. Weitere Untersuchungen (IV) zeigen, daß ein Maximum der Härte bei etwa  $67^\circ$  liegt.

III. Durch Anwendung selektiv absorbierender Substanzen (Sn, Ag, Zr) können enge Spektralbereiche aus mittleren Teilen des Spektrums ausgefiltert werden. Wie durch Absorptionsuntersuchungen und Kontrollmessungen an einer massiven Antikathode festgestellt wird, ist diese Strahlung so weit homogen, daß in einem kleinen Spannungsintervall der Verlauf der Isochromaten bestimmt werden kann. Für  $\vartheta = 90^\circ$  zeigen diese eine mit wachsender Spannung abnehmende Intensität; der Abfall ist angenähert (etwas flacher) proportional  $1/V$ .

In Abhängigkeit von der Emissionsrichtung zeigen die Isochromaten einen gegen kleinere Azimute systematisch flacher werdenden Verlauf, der schließlich ( $22^\circ$ ) annähernd horizontal wird. Ähnlich, aber weniger ausgeprägt, zeigt sich eine Verflachung nach größeren Azimuten hin.

IV. Die azimutale Intensitätsverteilung wird im Bereich von  $22-150^\circ$  untersucht: a) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (Al-, Ag-, Zr-Filter) bei der konstanten Spannung von 31 kV; b) in Abhängigkeit von der Spannung (16,4, 24,0, 31,0, 37,8 kV) für die jeweilige Grenzwellenlänge.

Die Intensitätsunterschiede sind am stärksten ausgeprägt für die Grenzwellenlänge; es ist wahrscheinlich, daß für diese die Intensität in den Azimuten  $0^\circ$  und  $180^\circ$  den Wert Null erreicht. Beim Übergang zu längeren Wellen im Spektrum zeigt sich eine zunehmende Auffüllung gerade dieser beiden Minima; zugleich rückt das Intensitätsmaximum nach kleineren Azimuten.

Geht man von der in die Raumwinkeleinheit emittierten Intensität durch Multiplikation mit  $\sin \vartheta$  über zur räumlichen Verteilung, so zeigt sich, daß die Richtung der häufigsten Emission von der Wellenlänge unabhängig ist und daß sie zusammenfällt mit der Richtung des Maximums der Härte. Sie ist nur abhängig von der Kathodenstrahlgeschwindigkeit und verlagert sich von  $73^\circ$  auf  $64^\circ$ , wenn die Spannung von 16,4 auf 37,8 kV erhöht wird.

---

Hrn. Geheimrat J. Zenneck bin ich zu großem Dank verpflichtet für die Unterstützung, die er mir bei meiner Arbeit stets zuteil werden ließ, ebenso Hrn. Diplomphys. W. Stockmeyer für seine Mitwirkung bei den vorbereitenden Untersuchungen. Besonderer Dank gebührt ferner der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, welche die hier benutzte Hochspannungsanlage, sowie andere Apparate zur Verfügung gestellt hat.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, August 1928.

(Eingegangen 21. August 1928)

**2. Die Struktur der Grundlinie und  
einiger anderer Linien des Cadmiumspektrums;  
von Annelise Schrammen**

(Siehe Tafel V)

**I. Die Grundlinie**

**1. Frühere Messungen**

Bei der Untersuchung der Hyperfeinstruktur der ultravioletten Cadmiumlinien (1) fiel es auf, daß die Grundlinie  $1^1S_0 - 2^1P_1$  ( $\lambda = 2288,74 \text{ \AA}$ ), eine von den Entladungsbedingungen stark abhängige Struktur aufwies. Diese Linie ist von R. W. Wood gemessen worden (2). Er fand zwei Komponenten von gleicher Intensität und einem Abstand von  $0,021 \text{ \AA}$  (oder  $0,017$ ). Bei der damaligen Untersuchung der Verfasserin zeigte die Linie auch diese Struktur. Die Aufspaltung war etwa gleich dem halben Dispersionsgebiet bei der niedrigsten erreichbaren Stromstärke von 2,5 Amp. Sowohl der Abstand als auch die Einsattlung zwischen zwei aufeinander folgenden Interferenzstreifen variierte mit der Stromstärke. Bei niedrigem Strom waren die beiden um den halben Ordnungsabstand entfernten Einsattlungen etwa gleich tief und gleich breit; mit dem Anwachsen des Stromes wurde die eine Einsattlung steiler, die andere flacher; bei etwa 3,5 Amp. war nur noch eine Einsattlung vorhanden, die bei stärkerem Strom immer verwaschener wurde. Diese Erscheinungen traten früher bzw. später ein, wenn die Entladung mit einem Magneten an die dem Spektrographen ab- oder zugewandte Seite des Entladungsrohres gepreßt wurde.

Alle diese Erscheinungen ließen sich durch Selbstumkehr, die ja bei der Grundlinie auch sehr wahrscheinlich ist, erklären; sie waren aber noch nicht unbedingt beweisend und wurden deshalb nicht veröffentlicht.

**2. Apparatur**

Die Arbeit wurde fortgesetzt, als die Firma Adam Hilger, London, dem Physikalischen Institut der Universität Jena

liebenswürdigerweise für einige Monate eine ausgezeichnete Lummer-Gehrckeplatte aus Quarz leihweise überließ. Sie war 200 mm lang, 30 mm breit und 7,33 mm dick, hatte daher zwar ein kleineres Dispersionsgebiet als die bisher benutzten Zeissplatten von  $140 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 4,8 \text{ mm}$ , war aber entsprechend ihrer größeren Dimension diesen Platten an Lichtstärke und Auflösungsvermögen überlegen.

Das theoretische Auflösungsvermögen der Platte von Hilger ist nach dem in (1) beschriebenen Verfahren für  $\lambda = 2288$ , einen Ausfallwinkel  $\varepsilon = 1,1^\circ$  (8. Ordnung,  $\varrho = 0,942$ ) für den außerordentlichen Strahl  $\frac{\lambda}{d\lambda} = N_s \cdot h = 1,30 \cdot 10^6$ , der kleinste trennbare Wellenlängenbereich  $d\lambda = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ ÅE}$ . Die Zeissplatte hat bei gleichem Ausfallwinkel ein Auflösungsvermögen von  $0,95 \cdot 10^6$  und ein  $d\lambda$  von  $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ ÅE}$ . Soweit man aus den Registrierkurven der Cadmiumlinie schließen kann, erreichten beide Platten das theoretische Auflösungsvermögen.

Die Apparatur war die gleiche wie in der früheren Arbeit. Die Cadmiumlampe von Heraeus wurde ohne Abbildungslinse so vor dem Spalt des geneigten Kollimators justiert, daß das Eintrittsprisma auf der Lummerplatte ausgeleuchtet war. Zwischen der Lummerplatte und der Kamera mit einem Quarzflußspatachromaten von 400 mm Brennweite standen zwei Cornuprismen, die die Grobzerlegung lieferten. Für  $\lambda = 2288$  konnte sowohl auf den Nicol als auch auf die Prismen verzichtet werden, da keine benachbarten Linien vorhanden waren [vgl. (1) S. 1170]. Es mußte dazu nur der dort mit  $\beta$  bezeichnete Winkel, unter dem der Spalt vom Kollimatorobjektiv aus erscheint, genügend klein gewählt werden. Daher kommt als wesentliche Begrenzung die vertikale Begrenzung des Eintrittsspaltes in Frage. Um sie genauer justieren zu können, wurde der Spektrographenspalt um  $90^\circ$  gedreht und die Feinverstellung der Spaltbacken zur Einstellung benutzt. Wenn allein die ersten 20 Ordnungen des außerordentlichen Strahles von 2288 (entspricht etwa 12 mm auf der Platte und einem Ausfallwinkel  $\varepsilon = 1^\circ 45'$ ) aus der Lummerplatte austreten sollten, so durfte wegen der Winkeldehnung (3)  $\frac{ds}{d\varphi} = \sqrt{\frac{n^2 - 1}{\sin \varepsilon}}$  der Öffnungswinkel  $d\varphi$  des in die Lummerplatte einfallenden Lichtes nur 2,5° betragen (Spalt-

höhe 0,26 mm). Die Neigung des Kollimators, die etwa auf  $\frac{1}{10}$  dieses Winkels genau sein mußte, wurde photographisch justiert. Durch das Arbeiten ohne Cornuprismen gewinnt man an Lichtstärke, vermeidet die Abblendung der höheren Ordnungen durch die Prismen und die Krümmung des Spaltbildes. In horizontaler Richtung war der Spalt 6 mm breit.

Die Kamera des zu den Aufnahmen verwandten Spektrographen ist um eine vertikale Achse schwenkbar, die bei der beschriebenen Aufstellung etwa durch das hintere Ende der Lummerplatte ging. Es war deshalb möglich, Vergleichsaufnahmen nebeneinander zu machen.

Als Aufnahmematerial wurden fast ausschließlich Hauff-Extrarapidplatten verwandt wegen ihrer Empfindlichkeit im Ultravioletten, ihrer Schleierfreiheit und wegen des dennoch relativ feinen Korns.

### 3. Auswertung der Aufnahmen

Die Registrierung der Aufnahmen geschah zum Teil mit dem Registrierphotometer des Physikalischen Instituts, zum größten Teil aber mit einem der von der Firma Carl Zeiss hergestellten lichtelektrischen Photometer, das zwei bei dieser Arbeit ins Gewicht fallende Vorteile besitzt. Man kann mit größerer Übersetzung zwischen Spektralaufnahme und Registrierplatte (sie wurde 1:30 gewählt) photometrieren und man kann auf der Aufnahme senkrecht zur Registrierrichtung eine Breite von 7 mm ausnützen (bei dem Photometer des Instituts nur 1,8 mm) und bekommt daher entsprechend geringere Kornschwankungen. Beide Vorteile sind bei der Kleinheit des von einem Objektiv von 400 mm Brennweite im Ultravioletten gelieferten Interferenzbildes von Bedeutung.

Die Aufnahmen, die miteinander verglichen werden sollten — selbstverständlich nur Aufnahmen auf ein und derselben Platte — wurden auch, obgleich das bei dem benutzten Verfahren nicht unbedingt notwendig ist, mit gleicher Photometereinstellung registriert.

Die Lummerplatte liefert den Abszissenmaßstab — die Wellenlängenskala — und den Ordinatenmaßstab — die Intensitätsskala — verzerrt. Zur Verzerrung der Ordinaten tut die

Schwärzungskurve der photographischen Platte das ihrige. Hansen hat [(3) S. 215] ein Verfahren zur Umrechnung des Intensitätsmaßstabes angegeben, das in der früheren Arbeit der Verfasserin [(1) S. 1183] ausführlich beschrieben ist. Es ist vom Schwärzungsgesetz nicht abhängig, weil es nur gleich starke Schwärzungen vergleicht, und benutzt die Tatsache, daß die spezifische Helligkeit, d. h. die Helligkeit pro Winkeleinheit, der Winkeldehnung umgekehrt, dem Austrittswinkel  $\varepsilon$  direkt proportional ist.

Die Stelle der Platte, die  $\varepsilon = 0$  entspricht, muß zur Anwendung dieses Verfahrens bekannt sein. Der 20 mm große Durchmesser des Objektivs gestattete nur die eine Seite des Interferenzbildes aufzunehmen, wenn nicht schon bei niedrigen Ordnungen Abblendung auftreten sollte. Der Nullpunkt wurde aus der Beziehung bestimmt

$$(a_{n+1} + a_n)(a_{n+1} - a_n) = \frac{f^2 \cdot \lambda}{2D} \sqrt{n^2 - 1}$$

$a_n$  auf der Platte gemessener Abstand der  $n$ -ten Ordnung von der Linie  $\varepsilon = 0$ .

$f$  Brennweite = 400  $\pm$  2 mm.

$D$  Dicke der Lummerplatte.

$n$  Brechungsexponent.

$a_{n+1} - a_n$  ist aus den Aufnahmen meßbar. Die maximale Abweichung bei der Bestimmung des Nullpunktes aus den verschiedenen Ordnungen einer Aufnahme betrug  $\pm 0,1$  mm. Diese Abweichung hat einen Fehler zur Folge, der klein ist gegen die aus zufälligen Schwärzungsschwankungen der Platte resultierenden.

Die Verzerrung des Abszissenmaßstabes ist bei der meist zur Auswertung gewählten 8. Ordnung gering. Nach der Umrechnung aus den Photometerkurven sind die Abszissen dem Winkel  $\varepsilon$  proportional; sie müssen mit Hilfe der Beziehung  $d\lambda = c \sin \varepsilon d\varepsilon$  so umgerechnet werden, daß sie  $d\lambda$  proportional werden. Der Wert von  $d\lambda$ , der zu demselben Bereich  $d\varepsilon$  am inneren und äußeren Rand der 8. Ordnung gehört, ist innen 0,95 mal so groß wie außen. Die Korrektion wird erst merklich bei der kurzwelligen Hälfte der Linie, und bewirkt eine Verkleinerung dieser Hälfte um 5 Proz.

## 4. Ergebnisse

Die ersten Aufnahmen mit der Hilgerplatte zeigten nur eine Linie, die bei Verminderung der Stromstärke und wenn die Entladung an die Vorderwand des Rohres gepreßt wurde, breiter wurde und schließlich in der Mitte eine Einsattlung zeigte. Diese Erscheinung konnte wie die früher beobachteten als Selbustumkehr gedeutet werden. Die eine Linie konnte entstehen durch Überlagerung der beiden einander zugekehrten Ausläufer der Linie in zwei benachbarten Ordnungen, die bei niedrigerer Stromstärke weniger übereinander griffen und deshalb eine Einsattlung aufwiesen.

Eine eindeutige Entscheidung, ob zwei Komponenten oder Selbustumkehr vorliegen, wurde auf zwei Arten herbeigeführt:

1. durch Verschmälerung der Emissionslinie und
2. durch Untersuchung der Absorptionslinie.

## a) Emissionslinie

Um die Mindestbelastung der Cadmiumlampe herabzusetzen, wurde sie anstatt mit 220 mit 440 Volt und entsprechend größerem Vorschaltwiderstand betrieben; außerdem wurden zwei starke Drosselpulen in den Stromkreis eingeschaltet. Am wirksamsten erwies sich die Einführung von einem Tropfen Quecksilber in die Lampe; die Mindeststromstärke betrug dann 0,8 Amp. Die Entladung wurde dann zum großen Teil vom Quecksilberdampf aufrecht erhalten. Die Quecksilberlinien, vor allem  $\lambda = 2537$ , erschienen sehr stark. In der Nähe von 2300 ÅE lagen jedoch keine störenden Linien. Die Intensität der Cadmiumgrundlinie war stark herabgesetzt, aber es genügten durchweg wenige Minuten Belichtungsdauer.

Das Resultat war eine Linie an der Stelle, wo bei den früheren Aufnahmen die Einsattlung lag. Sie war fast unmerklich eingesattelt und zeigte bei stärkerer Belastung die oben beschriebene Struktur.

In der Fig. 1 sind eine Anzahl Intensitätsverteilungen der Emissionslinie bei verschiedenen Stromstärken gezeichnet. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, ist jede der aus den Registrierkurven nach dem geschilderten Verfahren erhaltenen Intensitätsverteilungen so mit einem konstanten Faktor multipliziert worden, daß die Sattelpunkte zwischen benachbarten

Ordnungen (die äußersten Punkte der Zeichnung) die gleiche Intensität erhielten. Die Intensität des Sattelpunktes ist so normiert, daß das Maximum der Linie, die von den hier gezeichneten die geringste Selbstumkehr aufweist, gleich 1 gesetzt wurde. Die benachbarten Ordnungen überlagern sich noch ziemlich erheblich. Da die Auswertungsmethode bei tieferen Einsattlungen sehr ungenau wird [vgl. (1) S. 1183], wurde darauf

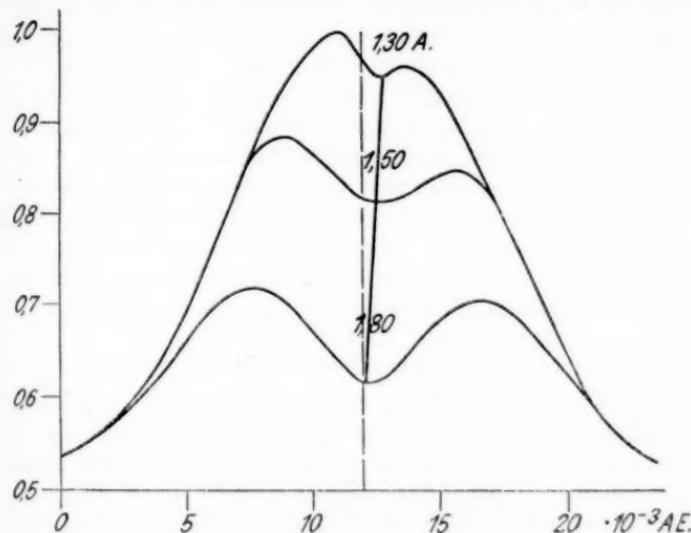


Fig. 1

verzichtet, Aufnahmen mit noch geringerer Stromstärke, bei der die Ordnungen weniger übereinander greifen, auszuwerten.

Man sieht, daß bei 1,30 Amp. die Mitte nur wenig eingesattelt ist, daß bei 1,80 Amp. aber schon zwei deutliche Maxima mit einem Abstand von 0,01 ÅE vorhanden sind.

Das kurzwellige Maximum ist bei allen Aufnahmen stärker als das langwellige; der Unterschied wird immer geringer, je weiter die Maxima nach außen rücken. Diese Erscheinung ist vorhanden bei Aufnahmen mit und ohne Magnet, kann also nicht etwa eine unsymmetrische Aufspaltung sein, verursacht durch das schwache Magnetfeld, das die Entladung an die Wand des Rohres preßte. Die Stelle der tiefsten Einsattlung

wandert mit zunehmender Stromstärke ein wenig nach kürzeren Wellen. Diese Beobachtungen lassen auf das Vorhandensein eines Trabanten schließen und werden an späterer Stelle bei der Behandlung der Absorptionslinie noch genauer diskutiert werden.

Die Emissionslinie wurde einige Male mit gekreuzten Platten photographiert. Die Belichtungszeit, die der Winkeldehnung proportional ist, ist für  $\alpha = 1^\circ$  etwa 75 mal so groß wie bei einer Platte und 75<sup>2</sup> mal so groß wie ohne Lummerplatten. Sie betrug bei einer Stromstärke von 2,4 Amp., bei der die Cadmiumgrundlinie schon intensiv, aber auch schon ziemlich stark umgekehrt ist, 1,5 Stunden. Einige Probeaufnahmen zeigten das erwartete Bild: zwei Komponenten, die mit wachsender Stromstärke auseinander rückten. Weitere Trabanten in größerer Entfernung, die man bei einer Platte wegen Überlagerung nicht hätte finden können, waren auf den Punktaufnahmen nicht vorhanden. Deshalb wurde auf das größere Dispersionsgebiet gekreuzter Platten verzichtet.

#### b) Absorptionslinie

Den besten Beweis lieferte die Betrachtung der Absorptionslinie mit der Emissionslinie als Hintergrund, noch ehe es gelungen war, die Linie einfach zu erhalten. Ein 30 mm langes Absorptionsgefäß aus Quarz mit aufgeschmolzenen optisch planen Endflächen wurde mit etwas Cadmium gefüllt, evakuiert, abgeschmolzen und in einem elektrischen Ofen von 15 cm Länge zwischen Lichtquelle und Spektrograph justiert.

Es mußte darauf geachtet werden, daß die Entladungsbedingungen bei den Aufnahmen mit und ohne Absorptionsrohr, die miteinander verglichen werden sollten, genau gleich waren. Die Vergleichsaufnahmen konnten demzufolge nicht mit dem Röhrchen im Strahlengang vor dem Anheizen oder nach dem Erkalten gemacht werden. Die Lichtquelle erwärmt sich während der Stunden, die dazu notwendig waren, trotz der Kühlung mit fließendem Wasser zu stark, und als Folge davon änderte sich die Form der Emissionslinie. Oder die Lampe erlosch, mußte neu erwärmt und gezündet werden, und auch dann war die alte Linienform nicht mehr genügend garantiert. Deshalb wurden die Aufnahmen direkt hinter-

einander mit und ohne Absorptionsrohr im Strahlengang gemacht.

Wie nach den vorangehenden Untersuchungen zu erwarten war, trat Absorption nicht in der Mitte der beiden „Komponenten“ ein, sondern dort, wo die Einsattlung mit wachsender Stromstärke tiefer wurde.

Damit man die unabhängig voneinander gewonnenen Intensitätsverteilungen in Beziehung setzen kann, dürfen die Füße der Linie von der Absorption nicht berührt werden. Ist diese Bedingung erfüllt, so kann man die Linie mit Absorption mit einem konstanten Faktor so multiplizieren, daß sich ihre äußeren Teile mit denen der Emissionslinie decken. Das Temperaturintervall, in dem bei der vorliegenden Versuchsanordnung eine Messung der Absorptionslinie möglich ist, ist dadurch auf das enge Gebiet zwischen  $390^{\circ}$  und  $440^{\circ}$  absolut beschränkt. Oberhalb dieser Temperatur wird die Absorptionslinie zu breit.

Die ausgezogene Kurve der Fig. 2 ist die Emissionslinie bei 1,80 Amp. Entladungsstromstärke; die Punkte sind einer schwach belichteten, die Kreuze einer stärker belichteten, unter sonst gleichen Bedingungen hergestellten Aufnahme entnommen. Die gestrichelte Kurve zeigt dieselbe Linie mit Absorptionsrohr; man sieht, daß beide nur im mittleren Teil voneinander abweichen.

Um die Abszissen der beiden Linien aufeinander zu beziehen, genügt es nicht, die leicht durch Kornschwankungen gefälschten Punkte tiefster Einsattlung zwischen zwei Ordnungen zur Deckung zu bringen. Am genauesten erhält man die Abszissen bei der Umrechnung der Linien auf gleiche Intensität der äußeren Teile. Verschiebt man nämlich in dem gewählten Beispiel die Linie vor der Umrechnung um  $0,3 \cdot 10^{-3}$  ÅE (0,007 mm auf der Aufnahme) so läßt sich schon kein Faktor mehr finden, mit dem man beide Seiten der Linie zur Deckung bringen kann.

Es fällt auf, daß die kurzwellige Seite der gestrichelten Kurve weniger hoch ist als die langwellige im Gegensatz zur Emissionslinie. Diese Erscheinung, die bei allen Aufnahmen wiederkehrt, kann durch einen Trabanten erklärt werden. Man betrachte die Intensität der Emissionslinie an zwei Stellen, die um  $+d\lambda$  und  $-d\lambda$  vom Mittelpunkt der Hauptlinie ent-

fernt sind; sie sei bei  $+d\lambda$  gleich  $J$ , bei  $-d\lambda$  gleich  $J + \Delta J$ , wobei die vom Trabanten herrührende Intensität  $\Delta J$  bei wachsender Stromstärke abnimmt. Bei  $+d\lambda$  ist die Intensität nach der Absorption

$$J_+ = J \cdot e^{-c k_1}$$

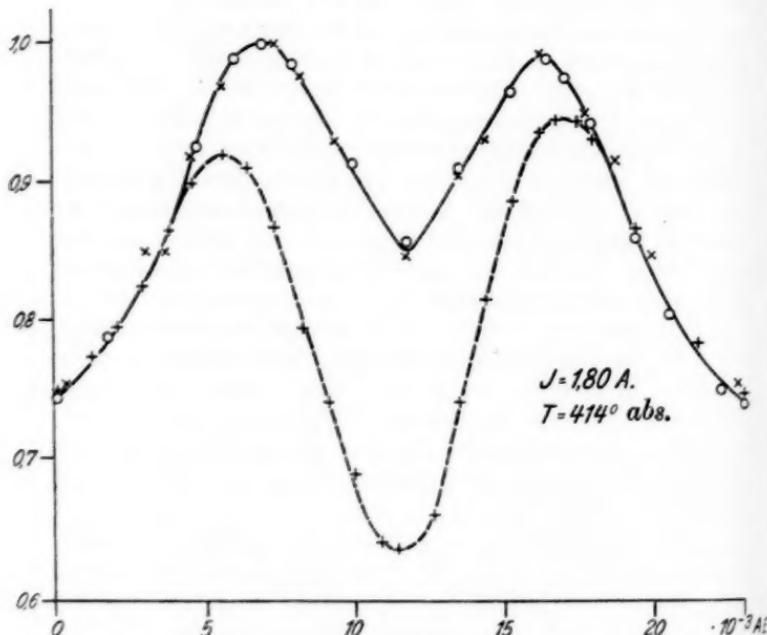


Fig. 2

( $k_1$  Absorptionsindex an der Stelle  $d\lambda$ ), bei  $-d\lambda$  ist sie gleich

$$J_- = (J + \Delta J) e^{-c(k_1 + k_2)};$$

hierbei ist  $k_2$  der Absorptionsindex des Trabanten an der Stelle  $-d\lambda$ . Man sieht, daß, da  $\Delta J$  klein ist, die Differenz

$$J_+ - J_- = J \cdot e^{-c k_1} - (J + \Delta J) e^{-c(k_1 + k_2)}$$

sehr wohl positiv werden kann. Dieselbe Ursache, nämlich daß der Trabant einen Bruchteil  $1 - e^{-c k_2}$  nicht nur von  $\Delta J$ , sondern von der gesamten auffallenden Intensität der Wellenlänge  $\lambda$  absorbiert, ist dafür verantwortlich zu machen, daß er

mit wachsender Stromstärke verschwindet. Die Stelle tiefster Einsattlung muß dabei nach kürzeren Wellen wandern, der Mitte der Ordnung zu.

Die Intensitätsverteilung der Absorptionslinie muß so berechnet werden, wie sie gegen einen Hintergrund aussehen würde, dessen Intensität über den betrachteten Wellenlängenbereich konstant sein würde. Dividiert man für eine Reihe von Wellenlängen die Intensität der Linie mit Absorption

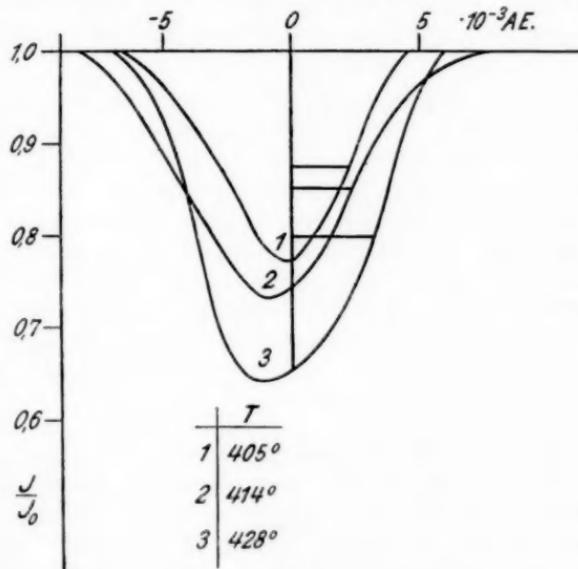


Fig. 3

durch die der Emissionslinie, so erhält man den von der auffallenden Intensität  $J_0$  hindurchgelassenen Bruchteil  $J/J_0$  für diese Wellenlänge. Auf diese Art sind die in Fig. 3 gezeichneten Absorptionslinien erhalten worden.

Als Abszissen sind wieder die Wellenlängen, als Ordinaten ist das Verhältnis  $J/J_0$  aufgetragen. Als Mitte der Absorptionslinie wurde die Stelle des durch den Trabanten wenig gestörten Sattelpunktes der Emissionslinie bei 1,8 Amp. genommen;  $d\lambda$  ist in der Fig. 3 von dort aus nach beiden Seiten gerechnet.

Die Genauigkeit bei der Berechnung der Absorptionslinien ist nicht groß, besonders an den Füßen der Linie. Jedoch ist es sicher, daß die Absorption mit wachsender Stromstärke stärker wird, und daß die Linien unsymmetrisch sind. Wenn man die langwellige Seite der Kurven an der Mittellinie spiegelt, so erhält man als Differenz der ursprünglichen und der gespiegelten Kurve eine Linie, deren Maximum um  $-0,35 \cdot 10^{-3} \text{ AE} \pm 10 \text{ Proz. (} 0,067 \text{ cm}^{-1} \text{)}$  von der Mittellinie

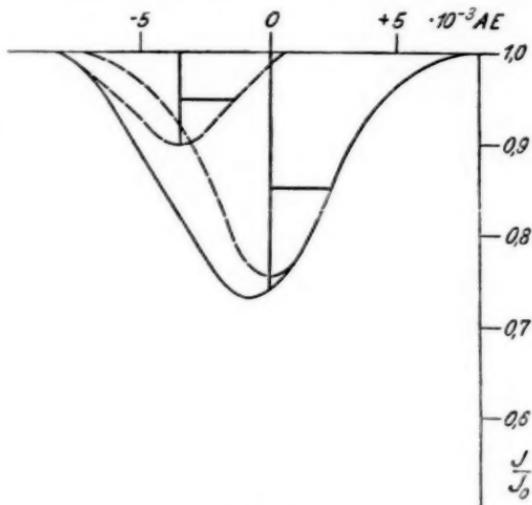


Fig. 4

entfernt ist. Fig. 4 gibt ein Beispiel dieser Zerlegung an der Absorptionslinie, die aus den Kurven der Fig. 2 gewonnen ist. Bei der Differenzbildung fällt der Trabant an der langwelligeren Seite zu steil ab, weil hier wegen der stärkeren Absorption der Hauptlinie die Intensität, von der er absorbieren kann, kleiner ist als an den äußeren Teilen der Linie. Will man eine genauere Intensitätsverteilung des Trabanten erhalten, so muß man wieder auf konstante Intensität des Hintergrundes umrechnen; jedoch wird eine Vergrößerung der Genauigkeit durch eine solche Korrektion in dieser Arbeit durch die übrigen Fehler der Methode illusorisch gemacht.

Aus der Intensitätsverteilung der Absorptionslinie kann

die *Dopplerbreite* gemessen werden und zwar hat das Verfahren vor den sonst meist angewandten den Vorzug, daß die Linie in Absorption, also frei von den Störungen, die der Temperaturgradient und der intramolekulare Starkeffekt im Entladungsraum bei der Emissionslinie mit sich bringen und außerdem ohne Verbreiterung durch Fremdgase untersucht wurde.

Zur Berechnung der Halbwertsbreite der Absorptionslinie brauchen wir folgende Überlegung: Die Zahl der Moleküle, die wegen ihrer Wärmebewegung eine im Bereich  $d\lambda$  liegende Dopplerverschiebung zur Folge haben, ist

$$dN = N \cdot f(\lambda) d\lambda,$$

wo  $f(\lambda)$  bei dem hier in Frage kommenden Gleichgewichtszustand durch die Maxwell'sche Verteilung bestimmt ist.

Die Intensität der Emissionslinie im Gebiet  $d\lambda$  ist der Zahl  $dN$  der Moleküle im zugehörigen Geschwindigkeitsgebiet proportional. Die halbe Halbwertsbreite ist die Entfernung vom Mittelpunkt der Linie, bei der die Zahl der Moleküle und damit die Intensität auf die Hälfte des Maximalwertes gesunken ist.

Für die Absorptionslinie erhält man das Verhältnis der aus dem Absorptionsrohr herauskommenden zur auffallenden Intensität als

$$\frac{J}{J_0} = e^{-C \cdot N \cdot f(\lambda)}.$$

Der Exponent in dieser Gleichung ist dort gleich der Hälfte seines Maximalwertes geworden, wo die Intensität der Emissionslinie auf die Hälfte gesunken ist. Die Halbwertsbreite  $b$  des Exponenten, d. h. des Absorptionskoeffizienten, entspricht also der Halbwertsbreite der Emissionslinie und läßt sich aus der schon von Chr. Füchtbauer und W. Hofmann (4) angewandten Beziehung berechnen:

Wenn  $J_H$  die Intensität bei der Wellenlänge  $b/2$ ,  $J_M$  die Intensität in der Mitte der Linie ist, so gilt

$$\frac{J_M}{J_0} = e^{-C \cdot N \cdot f(\lambda_0)}; \quad \frac{J_H}{J_0} = e^{\frac{-C \cdot N \cdot f(\lambda_0)}{2}};$$

daraus wird

$$J_H = \sqrt{J_0 \cdot J_M}.$$

Nach dieser Gleichung sind die eingezzeichneten Halbwertsbreiten der Absorptionslinien aus der durch den Trabanten nicht gestörten Seite der Kurven gemessen worden.

Die aus der Theorie berechnete halbe Halbwertsbreite ist gleich  $1,6 \cdot 10^{-3}$  ÅE für  $T$  gleich  $405^\circ$  abs. und gleich  $1,65 \cdot 10^{-3}$  ÅE für  $T$  gleich  $427^\circ$ , während die gemessenen Werte von  $2,6 - 3,6 \cdot 10^{-3}$  ÅE ansteigen. Zieht man in Betracht, daß die Kurven durch das begrenzte Auflösungsvermögen der Lummerplatte, die aus einer unendlich schmalen Spektrallinie eine Linie mit einer halben Halbwertsbreite von etwa  $0,8 \cdot 10^{-3}$  ÅE machen würde, verbreitert werden, so ist die Übereinstimmung befriedigend zu nennen. Wegen des noch kleineren Auflösungsvermögens ist die kleinere Platte nur zu den qualitativen Untersuchungen verwendet worden.

Den Trabanten in die Termstruktur [vgl. (1) S. 1196] eindeutig einzuordnen, ist nicht möglich. In die dort angegebene, der Linie  $1^1S_0 - 2^3P_1$  entnommene Aufspaltung des  $1^1S_0$ -Terms würde er nur hineinpassen, wenn auch der  $2^1P_1$ -Term doppelt wäre. Jedoch könnte man dann mit dem gleichen Recht die ganze Differenz von  $67 \cdot 10^{-3}$  cm $^{-1}$  dem  $2^1P_1$ -Term zuschreiben.

## II. Andere ultraviolette Linien des Cadmiumspektrums

Es wurden noch einige Linien untersucht, deren Struktur in der früheren Arbeit der Verfasserin angegeben ist, obwohl sie damals nicht eindeutig bestimmt werden konnte, weil nur Platten einer Dicke zur Verfügung standen. Es sind dies die Linien:

	3500,09	$2^3P_1 - 3^1D_2$
$d\lambda$	- 7	0 + $15 \cdot 10^{-3}$ ÅE
$d\nu$	+ 57	0 - $122 \cdot 10^{-3}$ cm $^{-1}$
	3403,74	$2^3P_0 - 3^3D_1$
$d\lambda$		0 + 15
$d\nu$		0 - 130
	3261,17	$1^1S_0 - 2^3P_1$
$d\lambda$	- 18	0
$d\nu$	+ 170	0
	3081,03	$2^3P_0 - 3^3S_1$
$d\lambda$	- 23	0 + 12
$d\nu$	+ 242	0 - 127
	2660,45	$2^3P_0 - 6^3D_3$
$d\lambda$	- 23	0
$d\nu$	+ 324	0

Die Aufspaltungen sind in  $10^{-3}$  ÅE und  $10^{-3}$  cm $^{-1}$  angegeben. Der Ort der stärksten Komponente ist mit 0 bezeichnet.

Die Messungen stimmen innerhalb der Fehlergrenzen, die bei  $\lambda = 3500$  ungefähr  $\pm 0,002$  ÅE, bei den übrigen Linien  $\pm 0,001$  ÅE betragen, mit den früher gewonnenen Resultaten überein.

### III. Die Quecksilberlinie $\lambda = 2537$ ÅE

Die Struktur der Quecksilberlinie  $\lambda = 2537$  ÅE ist von Nagaoka(5) und Wood(6) mit gekreuzten Lummerplatten gemessen worden. Nagaoka fand 10, Wood dagegen nur 5 Komponenten. Der Zeeman-Effekt der einzelnen Komponenten ist neuerdings von W. A. MacNair(7) eingehend untersucht worden. Weil die Linie infolge des Quecksilberzusatzes in der Cadmiumlampe sehr stark und dabei doch mit geringer Selbstumkehr vorhanden war, wurde sie von der Verfasserin zur Prüfung der Güte der Lummerplatten von Zeiss benutzt [vgl. (1), S. 1185]. Das Ergebnis konnte damals nicht eindeutig sein und deshalb wurden die Versuche jetzt mit gekreuzten Platten wiederholt und damit die früheren Resultate und die von Wood erhaltenen bestätigt. Die Belichtungszeit war mit gekreuzten Platten 10 Minuten.

Fig. 5, Taf. V ist eine Vergrößerung einer der Punkt-aufnahmen von  $\lambda = 2537$  ÅE. Die Dispersionsrichtung der dicken (Hilger)-Platte liegt horizontal, die der dünnen (Zeiss)-Platte vertikal. Man sieht deutlich die 5 Komponenten, die wie bei Wood mit höherer Stromstärke unscharf und selbst-umgekehrt wurden.

### Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß die von R. W. Wood gemessene Struktur der Cadmiumlinie  $1^1S_0 - 2^1P_1$  durch Selbstumkehr vorgetäuscht wird. Die Linie wird in Emission und in Absorption untersucht und das Vorhandensein eines nicht getrennten Trabanten mit einem Abstand  $d\lambda = -0,35 \cdot 10^{-3}$  ÅE,  $d\nu = +0,067$  cm von der Hauptlinie wird zu beweisen versucht.

2. Die Struktur einiger anderer ultravioletter Cadmiumlinien, die in der früheren Arbeit der Verfasserin nicht ein-

deutig bestimmt werden konnte, wird mit einer zweiten Quarz-lummerplatte gemessen.

3. An der Quecksilberlinie  $\lambda = 2537 \text{ \AA E}$  wird mit gekreuzten Platten die von Wood erhaltene Aufspaltung in 5 Komponenten bestätigt.

Diese Arbeit wurde im Frühjahr 1928 in dem Physikalischen Institut der Universität Jena ausgeführt. Zu großem Danke bin ich der Firma Adam Hilger, London, insbesondere Hrn. Dr. Twyman, für die liebenswürdige Überlassung der Lummer-Gehrcke-Platte aus Quarz verpflichtet. Dem Direktor des Instituts, Hrn. Geheimrat M. Wien, danke ich für die bereitwillige Unterstützung mit den Mitteln des Instituts, Hrn. G. Hansen für eine Anzahl wertvoller Anregungen.

Jena, den 8. August 1928.

---

#### Literaturverzeichnis

- 1) A. Schrammen, Ann. d. Phys. 83. S. 1161. 1927.
- 2) R. W. Wood, Phil. Mag. (7) 2. S. 611. 1926.
- 3) G. Hansen, Gehrckes Handb. d. physik. Optik, Bd. 2. S. 186. 1926.
- 4) Chr. Füchtbauer und W. Hofmann, Ann. d. Phys. 43. S. 96. 1914.
- 5) H. Nagaoka, Y. Sugiura und T. Mishima, Jap. J. of Phys. 2 S. 121. 1923.
- 6) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) 50. S. 761. 1925.
- 7) W. A. MacNair, Phys. Rev. 31. S. 986. 1928.

(Eingegangen 21. August 1928)

**3. Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit  
elektrischer Wellen an dünnen Drähten von ver-  
schiedenem Leitvermögen;  
von Ludwig Bergmann und Günther Holzlöhner**

**1. Einleitung und Problemstellung**

In der vorliegenden Arbeit soll die Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen vom Drahtradius und dem spezifischen Leitvermögen experimentell untersucht werden.

Das Problem der Fortpflanzung elektrischer Wellen längs Drähten ist schon von Hertz<sup>1)</sup> sowohl theoretisch wie experimentell behandelt worden. Aus der berechneten Frequenz des Oszillators und der an parallelen Drähten gemessenen Wellenlänge bestimmte Hertz die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Drahtwellen. Da in seiner Theorie der Draht als unendlich dünn angenommen wird, findet er die Fortpflanzungsgeschwindigkeit gleich der Lichtgeschwindigkeit erst mit Hilfe der ad hoc eingeführten Annahme, daß die Kraftlinien auf der Oberfläche des Drahtes senkrecht stehen sollen, was bei Drähten von großem spezifischen Widerstande und kleinem Drahtradius nicht genau erfüllt ist.

Es fehlt also in dieser Theorie überhaupt die Möglichkeit, eine etwaige Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Drahtdicke und dem spezifischen Leitvermögen zu diskutieren. Auch Poincaré<sup>2)</sup>, der die Hertzsche Behandlung des Problems durch Berücksichtigung der endlichen Drahtdicke verbesserte, hält noch an der Annahme fest, daß die Kraftlinien die Drahtoberfläche senkrecht durchsetzen. Erst Thomson<sup>3)</sup>, der als Rückleitung des Stromes einen zum Draht koaxialen Zylinder annimmt, bestimmt die Fortpflanzung und

1) H. Hertz, Ges. Werke 2. S. 10ff. und 165ff.

2) H. Poincaré, Compt. rend. 180. S. 1046 u. 1229. 1892.

3) J. J. Thomson, Notes on recent Researches in Electricity and Magnetism. Oxford 1893.

die Dämpfung der Welle aus einer transzendenten Gleichung in Abhängigkeit vom Drahtradius. Der Einfluß des Drahtmaterials ist zwar in der Theorie von Thomson grundsätzlich berücksichtigt, fällt aber schließlich durch Vernachlässigungen bei der Diskussion der transzendenten Gleichung in den Schlußformeln wieder heraus. Zu erwähnen sind ferner zwei theoretische Arbeiten, die die Theorie der Drahtwellen aus abgeleiteten Begriffen, wie Selbstinduktion, Kapazität usw. aufstellen. Da diese Begriffe von stationären oder langsam veränderlichen Strömen hergenommen sind, können die mit ihrer Hilfe aufgestellten Theorien dem Problem nur näherungsweise gerecht werden. Es sind dies die Arbeiten von Lord Rayleigh<sup>1)</sup> und P. Drude.<sup>2)</sup> In der letzteren wird sogar neben der Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von der Drahtdicke und dem spezifischen Leitvermögen für das in der Praxis gebrauchte Paralleldrahtsystem noch die Abhängigkeit von dem Abstande der beiden Drähte berücksichtigt.

Die ersten exakten mathematischen Theorien auf Grund der Maxwell'schen Gleichungen lieferten Sommerfeld<sup>3)</sup> und Mie.<sup>4)</sup> Diese berechnen die Abhängigkeit der Wellenlänge längs Drähten vom Drahtmaterial und von der Drahtdicke. Während Sommerfeld die Fortpflanzung elektrischer Wellen längs eines einzigen Drahtes behandelt, als Rückleitung des Stromes also lediglich den Leiter umgebenden Isolator annimmt, untersucht Mie das Problem der Fortpflanzung an einem Paralleldrahtsystem, berücksichtigt also auch den Abstand der Drähte, so daß in seiner Theorie die Sommerfeldsche als Spezialfall, nämlich für unendlich weiten Abstand der letzteren, enthalten ist. Dann hat in neuester Zeit Mercier<sup>5)</sup> eine, allerdings für Untersuchungen an Drähten von gutem Leitvermögen zugeschnittene Theorie geliefert. Ebenfalls ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen, kommt er hier durch eine Reihe vereinfachender Annahmen, die übrigens im Falle guter Leiter vollkommen erfüllt sind, zu einer Schlußformel für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit an zwei Parallel-

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) **21**, S. 369. 1886.

2) P. Drude, Wied. Annal. **60**, S. 1. 1897.

3) A. Sommerfeld, Wied. Ann. **67**, S. 233. 1899.

4) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **2**, S. 201. 1900.

5) M. Mercier, Ann. de Phys. **20**, S. 5. 1923.

drähten, die bedeutend einfacher als die von Mie gegebene allgemeine Lösung ist.

Auf einem ganz anderen Wege gelangt A. Hund<sup>1)</sup> über abgeleitete Begriffe bis auf einen konstanten Faktor zu praktisch derselben Abhängigkeit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Drahtwellen von dem Durchmesser, Abstand und spezifischen Widerstand der Drähte.

Auf experimentellem Gebiet ist schon kurze Zeit nach Hertz und weiter in der Folgezeit eine ganze Reihe von Arbeiten über die Ausbreitung elektrischer Wellen an Drähten erschienen, die jedoch fast alle, im Gegensatz zu dem im folgenden zu behandelnden Problem, gerade den Nachweis der Gleichheit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit längs Drähten von gutem Leitvermögen und der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum zur Bestätigung der elektromagnetischen Lichttheorie zum Ziele hatten. In einigen<sup>2)</sup> wird allerdings auch auf die Abhängigkeit von der Drahtdicke und der Leitfähigkeit aufmerksam gemacht. Die ungenügende Meßgenauigkeit und die zu geringe Energie der verwendeten gedämpften Oszillatoren gestatten es aber nicht, genauere Schlüsse zu ziehen.

Erst Mercier hat in der oben genannten Arbeit und einer vorhergehenden<sup>3)</sup> Messungen elektrischer Wellen an Kupferdrähten von 1—4 mm Durchmesser mit erheblich größerer Genauigkeit, als sie bis dahin möglich war, durchgeführt. Zur Messung benutzte er einen Röhrensender von der ungefährnen Frequenz  $7,5 \cdot 10^7$  Schwingungen pro Sek., der mit Hilfe verschiedener Zwischensender durch einen Röhrengenerator von 50 Schwingungen pro Sek. synchron gesteuert wurde. Die Frequenz ließ sich bei ihm auf  $1/100000$  genau bestimmen. Da auch der Fehler der Wellenlängenmessung längs den Drähten gering ist, so erreicht Mercier dadurch die für die Messung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit an diesen Drähten von gutem Leitvermögen nötige Genauigkeit. Durch Rückschluß aus seinen Messungen auf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in Luft findet er diese um etwa  $1/2000$  zu klein, d. h. die von ihm gemessenen Wellenlängen an den Kupferdrähten sind um einen

1) A. Hund, *Scientif. papers of the Bureau of Stand.* Nr. 491. 1924.

2) St. John, *Phil. Mag.* **38**. S. 425. 1894; C. G. Barkla, *Phil. Mag.* **1**. S. 652. 1901.

3) M. Mercier, *Ann. de Phys.* **19**. S. 248. 1923.

konstanten Betrag, nämlich  $1/2000$  der benutzten Wellenlänge, größer als es die Theorie verlangt. In dem Schlußwort seiner Arbeit bezweifelt Mercier selbst das tatsächliche Vorhandensein dieser Abweichung und führt sie auf Deformationen oder Oxydationen der Drahtoberfläche zurück.

Für ferromagnetisches Material hat Laville<sup>1)</sup> die Differenzen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten im Vakuum und an Eisendrahten direkt gemessen und sie zur Berechnung der Permeabilität bei den benutzten Frequenzen verwendet.

Es besteht also für das Problem der elektrischen Wellen längs Drähten eine sorgfältig ausgearbeitete Theorie. Es liegen dagegen keine experimentellen Arbeiten vor, die systematisch den Einfluß des Drahtmaterials und des Drahtradius untersucht hätten, die also einer eingehenden Prüfung der Sommerfeld-Mie-Mercierschen Theorie dienen könnten.

Es wurden daher derartige Messungen an einer Reihe unmagnetischer dünner Drähte von verschiedenem Radius und Leitvermögen durchgeführt.

## 2. Die Theorie

Für die nachfolgenden Messungen kommt in der Hauptsache die Miesche Theorie, die den praktisch wichtigen Fall des Lecherschen Paralleldrahtsystems behandelt, in Betracht. Es wird aber auch gezeigt werden, daß für Drähte von großer Leitfähigkeit die Miesche Lösung in die Merciersche übergeht und so für diesen Fall mit ihr identisch wird.

Das von Mie behandelte Problem ist theoretisch schon recht kompliziert, da es nicht wie in dem von Sommerfeld behandelten Falle Zylindersymmetrie besitzt. Mie geht wie Sommerfeld direkt von den Maxwellschen Gleichungen aus. Der gegebene Ansatz besteht mathematisch in der Einführung eines solchen Systems von Bipolarkoordinaten, daß die beiden Drahtumfänge zu den Koordinatenkreisen gehören. Die Wellengleichung

$$\Delta u + k^2 u = 0$$

läßt sich nun aber in Bipolarkoordinaten nicht so separieren, daß man die Integrale aus Produkten von Partikularlösungen je

1) G. Laville, Compt. rend. 176, S. 986. 1923.

einer Koordinate aufbauen könnte. Wie geht deshalb nachträglich wieder auf gewöhnliche Polarkoordinaten über. Es gelingt ihm, eine transzendentale Gleichung aufzustellen, die Besselsche Funktionen enthält, aus der sich Fortpflanzungsgeschwindigkeit und Dämpfung ergeben. Die Endgleichung, zu der Mie nach verschiedenen vereinfachenden Annahmen, die für die weiter unten untersuchten Fälle zutreffen, gelangt, lautet:

$$(1) \quad \left( \frac{2\pi}{\lambda} - ix \right)^2 = \frac{k_a^2}{\ln \frac{2a}{\varrho}} \left( \ln \frac{2a}{\varrho} - \frac{\mu_i}{\mu_a} \cdot \frac{J_0(k_i \cdot \varrho)}{k_i \cdot \varrho \cdot J_0'(k_i \cdot \varrho)} \right).$$

Es bedeutet hierin

$$(2) \quad k_a^2 = \left( \frac{2\pi \cdot n}{c} \right)^2 \cdot \varepsilon \cdot \mu$$

$$(3) \quad k_i^2 = -8\pi^2 \cdot i \cdot n \cdot \mu_i \cdot \sigma,$$

$x$  ist der Dämpfungskoeffizient,  $J_0$  ist die Besselsche Funktion erster Art und nullter Ordnung,  $J_0'$  ihre Ableitung,  $\lambda_0$  die Wellenlänge in Luft,  $\lambda$  die an Drähten,  $n$  die Frequenz der Schwingung,  $\sigma$  die spezifische Leitfähigkeit und  $\varrho$  der Radius des Drahtes. Ferner bedeutet  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $2a$  der Abstand der Drähte. Die Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon$  des umgebenden Mediums und die Permeabilitäten  $\mu_i$  und  $\mu_a$  im Innen- und Außenraume der Drähte werden gleich 1 gesetzt, da es sich um in Luft gespannte nichtferromagnetische Drähte handelt.

Aus (2) wird also

$$k_a^2 = \left( \frac{2\pi \cdot n}{c} \right)^2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^2.$$

Aus (3)

$$k_i^2 = 4\pi^2 \cdot (-2i) \cdot n \cdot \sigma.$$

Durch Auflösen von Gleichung (1) nach Einsetzen des Wertes für  $k_a^2$  erhält man

$$\frac{2\pi}{\lambda} - ix = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot \sqrt{1 - \frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x) \cdot \ln \frac{2a}{\varrho}}}.$$

Trennt man Imaginär- und Realteil und entwickelt man die Wurzel in eine Binomialreihe, so ergibt sich, falls man nur den Realteil  $\Re e$  berücksichtigt,

$$(4) \quad \left\{ \begin{array}{l} \lambda = \lambda_0 \cdot \Re \left[ 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x) \cdot \ln \frac{2a}{\varrho}} + \frac{3}{8} \right. \\ \quad \cdot \left. \left( \frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x) \cdot \ln \frac{2a}{\varrho}} \right)^2 - \dots \right] \end{array} \right.$$

Hierin ist

$$x = k_i \cdot \varrho = \pm 2\pi \cdot \varrho \cdot (1 - i) \cdot \sqrt{n \cdot \sigma}.$$

Je größer also die Frequenz der Schwingung, der Radius und die Leitfähigkeit des Drahtes sind, um so größer sind die  $x$ -Werte und mit um so größerer Genauigkeit kann man in der Formel (4) das quadratische und die folgenden Glieder vernachlässigen. Für die von Mercier untersuchten Kupferdrähte sind diese Glieder jedenfalls verschwindend klein gegen die vorhergehenden. Für diese großen  $x$ -Werte lassen sich ferner die bekannten semikonvergenten Entwicklungen der Zylinderfunktionen in Anwendung bringen. Wir wählen zu dem Zwecke das Vorzeichen von

$$k_i = \sqrt{-8\pi^2 \cdot i \cdot n \cdot \sigma}$$

so, daß der imaginäre Teil positiv ist. Dann kann man in den semikonvergenten Entwicklungen  $e^{ix}$  gegen  $e^{-ix}$  fortlassen.

Man gelangt dann nach einigen Vereinfachungen zu dem Ausdruck

$$\frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x)} = \frac{1}{x^2} \left( i \cdot x + \frac{3i - 1}{8} \right)$$

worin also  $x$  negativ ist. Für große  $x$ -Werte, d. h. den von Mercier untersuchten Fall, ist wieder in diesem Ausdruck gegen das erste reelle Glied das zweite reelle zu vernachlässigen, so daß man erhält

$$\Re \left( \frac{J_0(x)}{x \cdot J_0'(x)} \right) = \frac{1}{2\varrho \cdot 2\pi \cdot \sqrt{n \cdot \sigma}}.$$

Gleichung (4) lautet dann für große  $x$ -Werte:

$$(5) \quad \lambda = \lambda_0 \left( 1 - \frac{1}{2d \cdot 2\pi \cdot \sqrt{n \cdot \sigma} \cdot \ln \frac{2D}{d}} \right),$$

wenn man

$$2a = \varrho \quad \text{und} \quad 2\varrho = d$$

setzt. Das ist aber tatsächlich die Formel von Mercier. Für ferromagnetisches Material tritt unter der Wurzel im Nenner des zweiten Gliedes noch der von uns gleich 1 gesetzte Faktor  $\mu$  auf.

Zur leichteren Diskussion der Gleichung schreiben wir diese wieder in etwas anderer Form:

$$\frac{\lambda_0 - \lambda}{\lambda_0} = \frac{1}{4\pi \cdot d \cdot \sqrt{\frac{c}{\lambda_0} \cdot \sigma \cdot \ln \frac{2D}{d}}}$$

oder, da für die Messung nicht die relative, sondern die absolute Wellenlängendifferenz in Frage kommt:

$$(6) \quad \lambda_0 - \lambda = \frac{\lambda_0^{3/2}}{4\pi \cdot d \cdot \sqrt{c \cdot \sigma \cdot \ln \frac{2D}{d}}}.$$

Multipliziert man diesen Ausdruck mit der Schwingungszahl  $n$ , so erhält man eine Gleichung für die Differenzen der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten. Bei Betrachtung der Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz von der Leitfähigkeit fällt zunächst auf, daß für  $\sigma = \infty$  der ganze Ausdruck gleich 0, d. h. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Drahtwellen gleich der Lichtgeschwindigkeit wird. Das ist eine Forderung, die ja schon Hertz ausgesprochen hat. Bei Drähten von endlichem Leitvermögen ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus  $\sigma$ . Ferner ergibt sich, daß die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in der Hauptsache umgekehrt proportional dem Durchmesser ist. Der Faktor  $\ln \frac{2D}{d}$  wird nämlich im allgemeinen nicht sehr viel zur Wellenlängenänderung beitragen. Am stärksten ist bei sonst gleichen Daten des Drahtes die Abhängigkeit von der Frequenz. Man findet in der Formel die Abhängigkeit der Wellenlängendifferenz als proportional  $\lambda_0^{3/2}$ .

Mercier kommt zu der obigen Formel, ausgehend von den Maxwell'schen Gleichungen, auf einem ganz anderen Wege durch eine Reihe aufeinanderfolgender Vereinfachungen. Nach der angegebenen Formel lassen sich für einen Teil der hier untersuchten Drähte, nämlich für die von geringem spezifischen Widerstande und großem Durchmesser, die Wellenlängendifferenzen sehr bequem errechnen. Die numerische Ausrechnung lehrt nämlich, daß für diese Drähte die Merciersche

Formel Resultate liefert, die von den nach Mie errechneten um geringe, weit innerhalb der im folgenden erreichten Meßgenauigkeit liegenden Beträge abweichen.

### 3. Apparatur und Vorversuche

Die folgenden Messungen wurden mit zwei verschiedenen Wellenlängen von etwa 400 und 172 cm, d. h. also Frequenzen von etwa  $7,5 \cdot 10^7$  und  $17,44 \cdot 10^7$  Schwingungen pro Sek., an Drähten aus Kupfer, Messing, Aluminium, Neusilber, Manganin und Konstantan, die von 0,04 bis 0,3 mm Durchmesser variiert wurden, ausgeführt. Die an diesen Drähten gefundenen Wellenlängen wurden mit den an Kupferdrähten von 1,5 mm Dicke gemessenen verglichen. Es war daher praktisch, die Wellenlängenbestimmung an zwei Lechersystemen auszuführen, die gleichzeitig von demselben Sender erregt wurden und von denen das eine die dicken Kupferdrähte (System I), das andere (System II) die dünnen Drähte trug.

An die Sender waren zwei Hauptanforderungen zu stellen. Erstens mußten sie nur geringe Abhängigkeit der Wellenlänge von der Heizstromstärke zeigen, also auch bei geringem Absinken der Spannung der Heizbatterien in ihrer Wellenlänge auf mindestens  $1/4$  Promille, d. h. bei der 4 m-Welle auf etwa 1 mm, bei der Welle von 172 cm auf etwa 0,4 mm, konstant bleiben. Zweitens war eine genügende Schwingungsenergie nötig, damit sich an Drähten von hohem spezifischen Widerstand und kleinem Drahtradius noch stehende Wellen ausbildeten.

Für die Wellenlänge von 172 cm erfüllte diese Forderung am besten der von L. Bergmann<sup>1)</sup> angegebene Röhrensender in der Ecclesschen sogenannten Gegentaktschaltung. Das Schaltschema zeigt die Fig. 1. Als Röhren wurden solche der Type T. M. C. der Firma Compagnie des Lampes in Paris verwandt.  $W$  ist ein hochohmiger Widerstand, über den die Gitter zur Kathode abgeleitet sind.  $J_a$  und  $J_h$  sind Meßinstrumente, die den Anoden- und Heizstrom anzeigen. Für die Konstanz der Wellenlänge stellte es sich als günstig heraus, die Röhren nicht zu sehr zu belasten; es wurde daher mit der Heizstromstärke nicht über 2,5 Amp. hinausgegangen. Die Anodenspannung  $E_a$  von 500 Volt lieferte ein aus der Institutsbatterie

1) L. Bergmann, Ann. d. Phys. 82, S. 504. 1927.

von 110 Volt betriebener Einankerumformer. Bei dieser Heizstromstärke und Anodenspannung betrug der Gesamtanodenstrom 90—100 Milliamp. Die nötige Heizspannung von 8 Volt wurde den hintereinander geschalteten Heizfäden aus einer aus zwei parallelen Gruppen von je 10 Volt bestehenden Akkumulatorenbatterie (Kapazität 100 Amp.-Std.) über einen Regulierwiderstand und zwei Drosselpulen zugeführt. Die Heizstromstärke blieb bei dieser großen Batterie während vieler Stunden die gleiche.

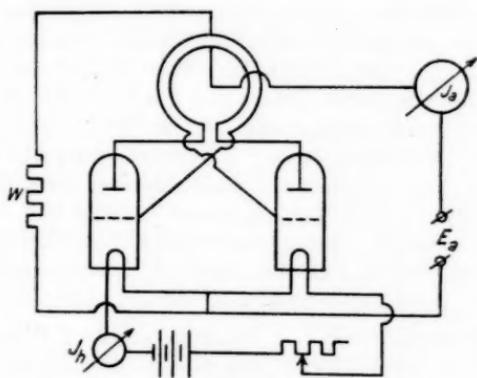


Fig. 1

Der Sender für die 4 m-Welle ist in seinem Aufbau vollkommen gleichartig mit dem oben beschriebenen. Er besteht aus zwei Röhren der Type Telefunken R. S. 5 in Gegentaktschaltung. Den Schwingungskreis bilden wieder die hintereinander geschalteten Röhrenkapazitäten und einige Drahtwindungen als Selbstinduktion. Die Gitterableitung, die über einen hochohmigen Widerstand zur Kathode führt, und die Anodenstromzuleitung sind wieder in Knoten der Wechselspannung angebracht, so daß dadurch ein Mitschwingen der Zuleitungen und jede Störung des Schwingungszustandes verhindert wurden. Derselbe Einankerumformer lieferte für diesen Sender die nötige Spannung von 600 bis 650 Volt. Den hintereinander geschalteten Heizfäden, durch die ein Strom von 2,8 Amp. ging, wurde die nötige Spannung von etwa 20 Volt aus einer Akkumulatorenbatterie (Kapazität 50 Amp.-Std.) über einen Regulierwiderstand und einen für die gebrauchte Stromstärke passend aus

Eisen-Wasserstoff-Widerständen zusammengesetzten Strombegrenzer zugeführt. Durch diesen Eisenwiderstand wurde erreicht, daß auch bei geringem Absinken der Spannung der Heizbatterien die Spannung an den Fäden einigermaßen konstant blieb. Um gute Konstanz der Wellenlänge zu erreichen, wurden beide Sender immer schon ungefähr 1 Stde. vor Beginn jeder Messung in Betrieb gesetzt.

Bei der Aufstellung der beiden Lechersysteme zur Bestimmung der Wellenlänge an den dünnen und den dicken Drähten mußte man darauf Bedacht nehmen, einen möglichst großen Raum zu wählen, um schädliche Reflexionen der Wellen an den Wänden und Metallteilen sowie Einfluß derselben auf die Ausbreitung längs der Drähte zu vermeiden. Am geeignetsten für diesen Zweck erwies sich der Dachboden des Instituts. Weiter war beim Ausspannen der beiden Drahtpaare darauf zu achten, daß diese sich gegenseitig nicht beeinflußten. Die beiden je 7 m langen Systeme wurden darum wagerecht so aufgestellt, daß sie miteinander fast einen rechten Winkel bildeten, an dessen Scheitelpunkt sich ihre Anfänge befanden und an dem der Sender angekoppelt wurde.

Die Bestimmung der Wellenlänge an Lecherdrähten geht nun bekanntlich so vor sich, daß mittels einer an den Drähten schleifenden Brücke rechtwinklige Drahtkreise, deren Längsseite jedesmal gleich der halben Wellenlänge ist, abgegriffen und zur Resonanz gebracht werden. Da nun schon jede Bewegung während der Messung in der Nähe der Systeme den Resonanzvorgang stört und falsche Resultate ergeben würde, ist es erforderlich, die Schleifvorrichtung aus einer Entfernung von einigen Metern vom System zu bedienen. Die Brücke wurde deshalb auf einen Wagen montiert, der mittels starker über Rollen laufender Schnüre auf einer unterhalb jedes Systems angebrachten hölzernen Laufbahn durch Drehen einer Holzscheibe vom Beobachtungstisch aus bewegt werden konnte. Seitlich an den Laufbahnen waren Maßstäbe angebracht, die eine genaue Bestimmung der Stellung der Brücke in jedem Punkte ermöglichen. Da sich die Lage des Resonanzpunktes bei den dünnen Drähten erst durch Aufnahme einer oft breiten Resonanzkurve ermitteln läßt, wurde an dem aus diesen Drähten bestehenden System (System II) eine optische Ablesevorrichtung angebracht, die es gestattete, von dem festen Beobachtungstisch

platz aus die jeweilige Stellung des Wagens mittels eines Fernrohres abzulesen.

Schwierigkeiten machte es zunächst, einen guten Kontakt der Brücke mit den dünnen Drähten zu erzielen, ohne diese bei dem Schleifen zu beschädigen. Den günstigsten Kontakt ergaben schließlich zwei 10 cm lange, 2,5 cm breite und 1,5 mm dicke Streifen Flachmessing ( $a_1$ ,  $a_2$  in Fig. 2), von denen der eine ( $a_1$ ) mit dem Wagen  $W$  verbunden war und mit seiner schmalen Kante an den Drähten entlang schleifte, während der andere ( $a_2$ ) von oben durch sein eigenes Gewicht in einer Führung aus dünnen Messingdrähten  $b$ , die auf dem erstenen aufgelötet waren, auf die Drähte drückte (Fig. 2).

Die aufeinander stoßenden Schmalkanten beider Messingstreifen waren vollkommen eben geschliffen, um auch mit den Drähten von 0,04 mm Durchmesser noch guten Kontakt herzustellen. Gleichzeitig wurde durch diese Anordnung eine Plattenbrücke gebildet, wie sie sich für das Arbeiten am Lechersystem als sehr günstig durch die fast vollständige Reflexion der elektrischen Wellen erwiesen hat, so daß der jeweils hinter der Brücke liegende Teil des Lechersystems nicht störend auf die Ausbildung stehender Wellen vor der Brücke einwirken kann.

Als günstigster Abstand der Lecherdrähte voneinander ergab sich ein Abstand von 4 cm, da bei weiterem Abstand der Einfluß der Umgebung sich störend bemerkbar macht, bei engerem Abstand dagegen die Resonanzkurven mehr verflachen, wie schon die Theorie von P. Drude lehrt. Auch Formel (6) zeigt, daß für geringer werdenden Abstand der Drähte die Wellenlängenänderung an den Drähten und damit also die Dämpfung größer wird. Die 1,5 mm dicken Kupferdrähte auf dem System I waren straff gespannt, so daß sie ohne jegliche Stütze keinen Durchhang zeigten, an beiden Enden zwischen Pertinaxstreifen eingeklemmt und außerdem noch mit Rohrklemmen verschraubt. Die dünnen Drähte auf System II waren an beiden Enden zwischen eben geschliffenen kleinen Messingplättchen eingeklemmt und ebenfalls so straff gespannt, daß sie

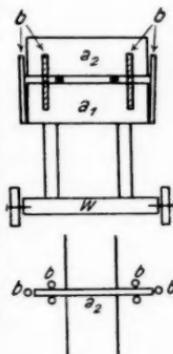


Fig. 2

keinen Durchhang zeigten, aber auch in ihrem Durchmesser noch unverändert blieben, wie jedesmal durch eine Dickenmessung festgestellt wurde.

Die Resonanzkurven wurden mit Hilfe eines Detektors und eines Zeigergalvanometers von  $3 \cdot 10^{-7}$  Amp. Empfindlichkeit aufgenommen. Ein vorhandenes Thermokreuz erwies sich als

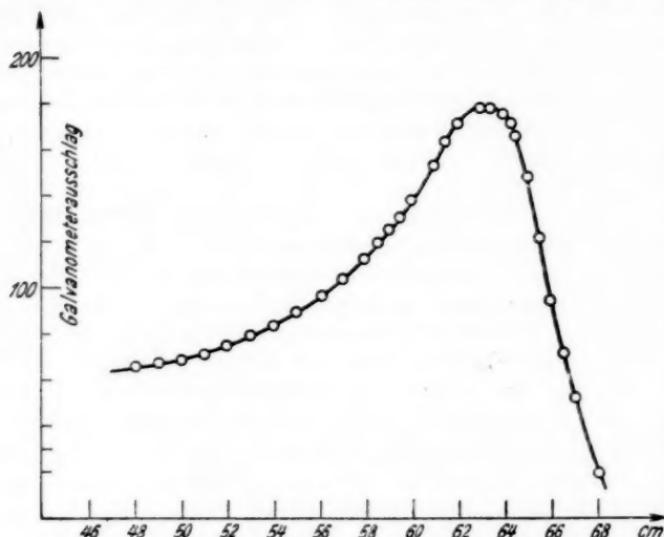


Fig. 3

Indikator für die vorliegenden Untersuchungen als zu unempfindlich.

Am weitaus schwierigsten gestaltete sich die Ankoppelung des aperiodischen Detektorkreises an das System, da etwaige Nullausschläge des Galvanometers durch direkte Einwirkung des Senders auf den Detektormeßkreis, die Galvanometerzuleitungen usw. starke Unsymmetrien der Resonanzkurven zur Folge haben, wie sie systematisch Giebe und Alberti<sup>1)</sup> untersuchten.

Fig. 3 zeigt eine derartige typische, bei den Vorversuchen aufgenommene unsymmetrische Resonanzkurve. Als Abszissen

1) E. Giebe u. E. Alberti, Jahrb. f. Hochfrequenztechn. 16. S. 232. 1920.

sind die Brückenstellungen, als Ordinaten die zugehörigen Galvanometerausschläge aufgetragen.

Um die für die Messungen geeignete Methode herauszufinden, wurden alle an Lecherdrähten bisher angewandten Arten der Wellenlängenmessung durchprobiert.

Die Methode, bei der der Detektor in Serie mit einem Kondensator in der Brücke liegt, kam von vornherein nicht in Frage, da durch Mitführen und dauerndes Verlagern der Galvanometerlitze eine stete unkontrollierbare Störungsquelle gegeben ist. Ferner war es nicht ratsam, die schon ohnehin große Dämpfung des Drahtsystems durch Hinzufügung des Indikatorwiderstandes noch zu erhöhen, weshalb sich alle Schaltungen mit dem Indikator direkt im Schwingungskreise der Lecherdrähte als ungeeignet erwiesen. Selbst die in Fig. 4 angegebene Schaltung, bei der der Detektor an dem dem Sender zugewandten Ende des Systems durch einen Kondensator überbrückt ist, so daß nur ein Teil des Schwingungsstromes über den Detektor geht, lieferte nicht die gewünschten spitzen Resonanzkurven. Auch die Holbornsche<sup>1)</sup> Minimumsmethode verbot sich wegen der großen Dämpfung bei den dünnen Drähten. Es blieb also im wesentlichen die induktive und kapazitive Ankoppelung des Indikators übrig. Die erstere, bei der der Detektor mit zwei kleinen den Lecherdrähten parallelen Antennen in einem Schwingungsbauch angekoppelt wurde, zeigte den Nachteil, daß die Antennen schon durch die direkte Strahlung des Senders Energie aufnahmen und so die Resonanzkurven verzerrten, und daß man für die an verschiedenen Drähten verschiedenen Lagen der Spannungsbäuche den Indikator auch jedesmal verlegen mußte. Die endgültige Ankoppelung des Detektorkreises war eine induktive, wie sie Fig. 5 zeigt. Unmittelbar vor den Einklemmplatten *P* ragte das Lechersystem mit einem Drahtbügel in die Metallkammer *B*, in deren Innerem der aperiodische Detektorkreis *K* an ihn angekoppelt war. Der im Detektor erzeugte Gleichstrom wurde über zwei kleine Drosselpulen *D*<sub>1</sub> und *D*<sub>2</sub> von 3 cm Länge und etwa 1 cm Durchmesser, eine verdrillte Litze und einen veränderlichen Vorschaltwiderstand dem Galvanometer zugeführt. Die Drosseln versperrten den



Fig. 4

1) L. Holborn, Ztschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

von der Litze aufgenommenen hochfrequenten Schwingungen den Weg zum Detektor. Die Metallkammer schützte den Meßkreis vor direkter Beeinflussung durch den Sender. Hierdurch

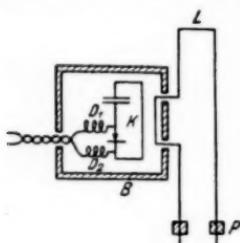


Fig. 5

und durch besonders sorgfältiges Verlegen der Galvanometerlitze wurde besonders bei entfernterer Aufstellung des Senders vom Anfang der Systeme der Nullausschlag zum Verschwinden gebracht. Einhüllung der Litze in Metallschläuche hatte keinen Erfolg, da diese selbst mitschwangen und auch auf das Lechersystem kapazitiv einwirkten. Um bei entfernterer Aufstellung des Senders von den Systemen

diese noch kräftig genug zu erregen, wurde die im Anfang des Lechersystems liegende Drahtschleife  $L$  (Fig. 5) in ungefähr 4 cm Länge senkrecht aufgebogen, so daß sie der Windungsebene der Senderspule annähernd parallel stand und

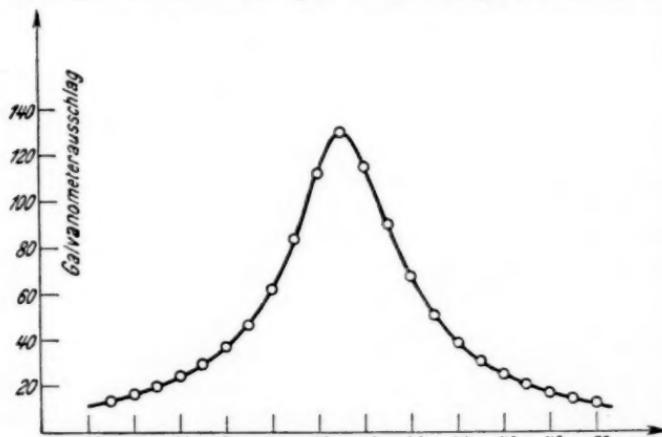


Fig. 6

dadurch eine feste Ankoppelung trotz großer Entfernung erreicht wurde. Durch einen Vorschaltwiderstand vor dem Galvanometer konnte dessen Empfindlichkeit beliebig geändert werden.

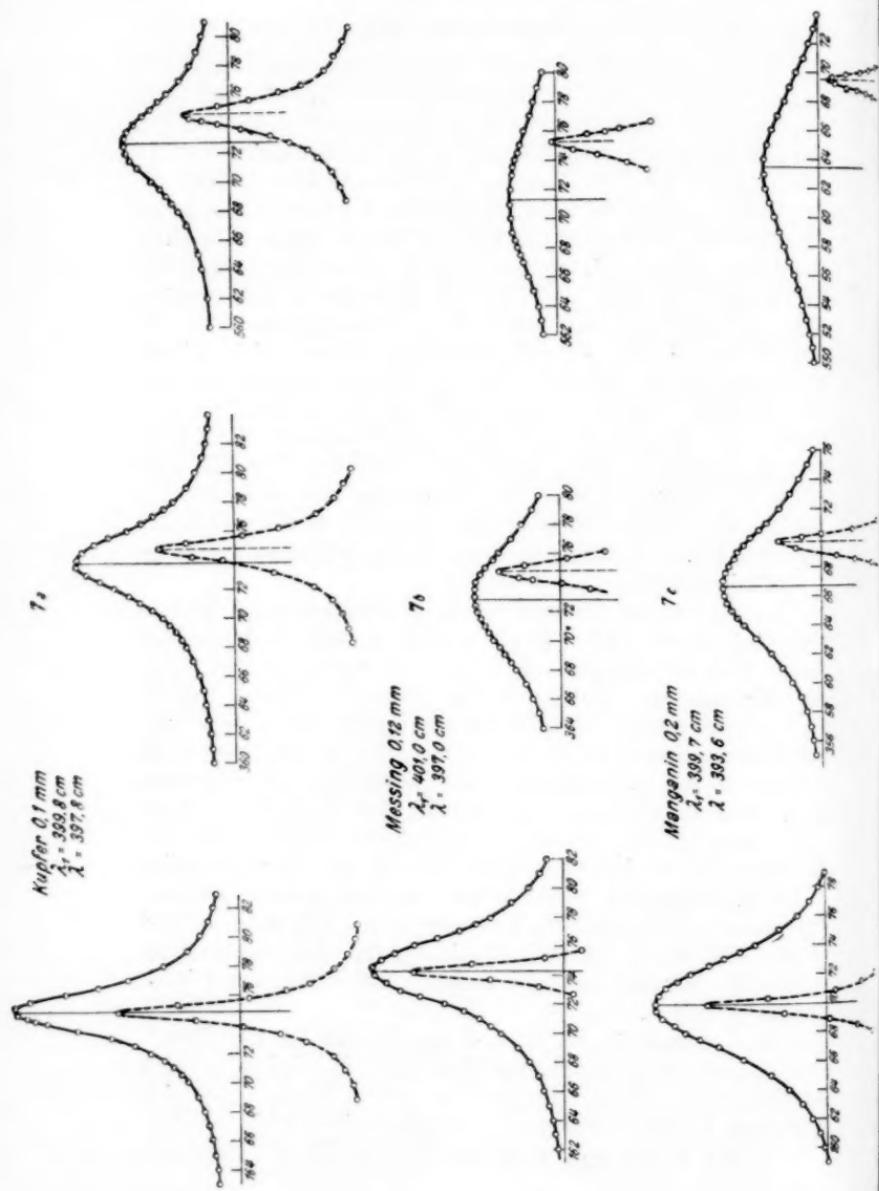
Die Fig. 6 zeigt eine der auf diese Weise erhaltenen, trotz erheblicher Dämpfung symmetrischen Resonanzkurven.

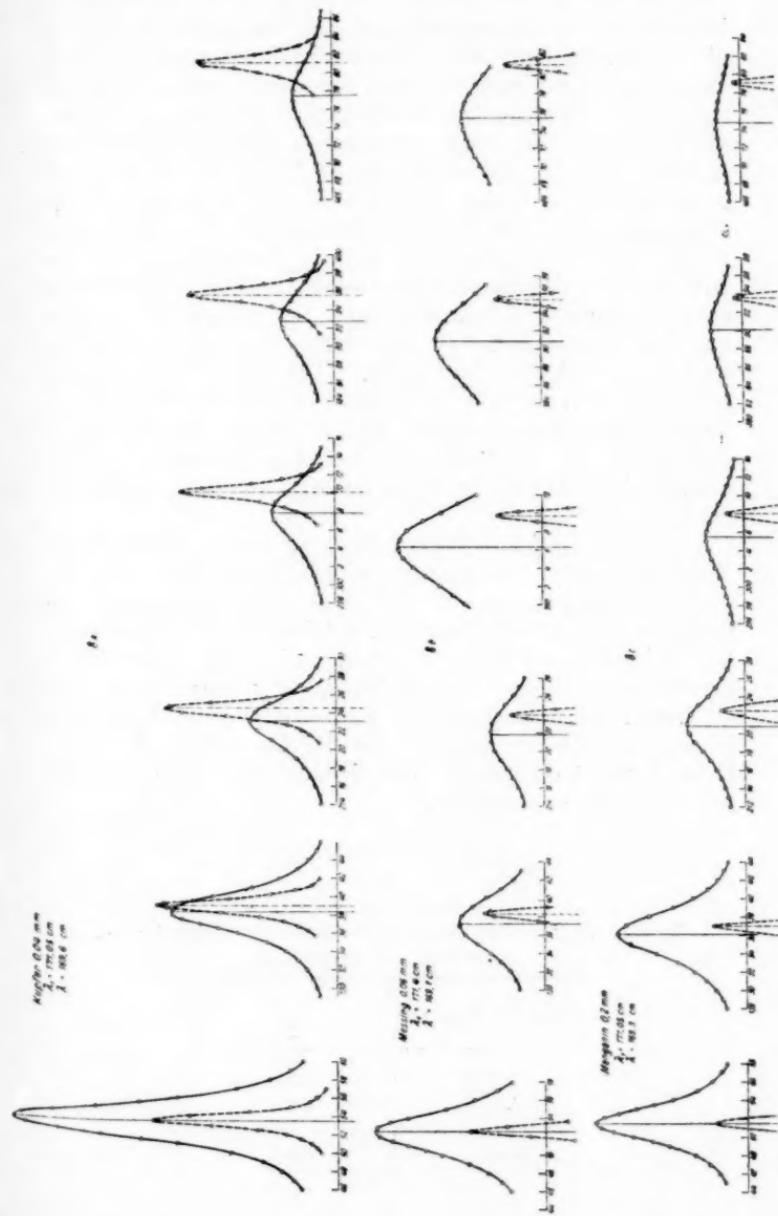
#### 4. Gang der Messung

Wie oben gesagt, wurde der Sender schon eine Stunde vor Beginn jeder Messung in Betrieb gesetzt. Während auf dem System I die Drähte für alle Messungen dieselben blieben und nur von Zeit zu Zeit nachgezogen wurden, mußten auf System II nacheinander für jede Messung also verschiedene Drähte gespannt werden. Dabei wurde besonderer Wert auf den genauen Abstand und peinliche Sauberkeit der Drähte gelegt. Von einer Reinigung mittels feinem Sandpapier, wie es Mercier getan hat, wurde abgesehen, da ja bei den benutzten hochfrequenten Schwingungen nur eine sehr dünne Oberflächenschicht die Strombahn darstellt und jede Verletzung dieser Schicht falsche Resultate zeitigen könnte. Auf den dünnen Drähten mit den sehr flachen Resonanzkurven läßt sich die Wellenlänge nur durch viele Einzelmessungen und darauf folgende Mittelwertbildung genügend genau bestimmen. Während für die 4 m-Welle auf jedem System nur 3 Maxima zur Wellenlängenbestimmung aufgenommen werden konnten, ließ sich bei der kürzeren Welle die Meßgenauigkeit durch Aufnahme von 6 bis 7 Maximis erhöhen.

Zu Beginn der Messung wurde nun zunächst die Wellenlänge ( $\lambda_1$ ) an den dicken Kupferdrähten (System I) durch Aufnahme von Resonanzkurven oder durch einfaches Feststellen der Gipfelpunkte bestimmt. Das letztere Verfahren, durch Hin- und Herfahren mit der Brücke einfach den Gipfelpunkt der Resonanzkurve zu finden, erwies sich als sehr genau, da bei den dicken Kupferdrähten die Resonanzkurven sehr spitz sind. Es hatte auch noch den Vorteil, daß dadurch die Dauer einer Messung sehr abgekürzt wurde, was besonders für die Konstanz des Senders von großem Vorteil war. Darauf wurden durch Bewegen der Schleifbrücke an den dünnen Drähten (System II) entlang hier die Resonanzkurven aufgenommen und so die Wellenlänge ( $\lambda$ ) ermittelt, da die fast vollkommen symmetrischen Kurven eine sehr genaue Bestimmung der Gipfelpunkte gestatten.

In den Figg. 7a bis 8c sind die Kurven für die dünnen Drähte ausgezogen, die dazu gehörigen auf den dicken Drähten gestrichelt gezeichnet. Die jeweils ersten Maxima auf den Systemen I und II liegen nun im allgemeinen nicht an denselben Stellen der Systemskalen. In den Figuren sind die





Kurven so verschoben gezeichnet, daß ihre ersten Maxima an dicken und dünnen Drähten zusammenfallen, so daß man, nach Halbwellenlängen fortschreitend, aus den Figuren direkt die nach hinten immer größer werdenden Wellenlängendifferenzen ablesen kann. In ihrem natürlichen Größenverhältnis zueinander sind bei großer Dämpfung die ersten Maxima sehr hoch, die letzten dagegen sehr niedrig. Da es nur auf die Bestimmung des Abstandes der Maxima voneinander ankam, wurden zwecks leichterer Ermittelung der Gipfelpunkte mit Hilfe größerer Galvanometerausschläge die letzten Maxima bei großer Dämpfung durch Wegnahme von Vorschaltwiderstand vor dem Galvanometer in ihrer Höhe gesteigert, wie es besonders aus Fig. 8b hervorgeht. Von allen diesen Kurven zeigt nur Fig. 8a den natürlichen Abfall der Maxima auf dicken und dünnen Drähten für die kurze Welle; in Fig. 7a sind für die längere Welle nur die Maxima an dicken Drähten (gestrichelte Kurven) in ihrer natürlichen Höhe zueinander gezeichnet.

Am Schluß jeder solchen Messung wurde nochmals die Wellenlänge auf den dicken Drähten kontrolliert und nur solche Messungen benutzt, bei denen die Wellenlänge auf mindestens  $\frac{1}{4}$  Promille konstant geblieben war. Dann wurde der Gleichstromwiderstand des Systems II noch in der Brücke ausgemessen, um daraus die Leitfähigkeit  $\sigma$  zu errechnen. Um die ganze Art der Bestimmung von  $\lambda_1 - \lambda$  noch klarer zu machen, ist jetzt sowohl für die kurze wie für die lange Welle je ein Beispiel mit Zahlenwerten und Erläuterung durch die beigefügten Figuren angeführt.

### 1. Beispiel (Fig. 7a).

Lange Welle

Kupfer 0,1 mm

Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda_1$  an den dicken Kupferdrähten zu Beginn der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
174,9	199,9 cm
374,8	199,9
574,7	
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 199,9$ cm

Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda$  an dünnen Drähten:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda}{2}$
174,9	198,9 cm
373,8	198,9
572,7	
Mittel:	$\frac{\lambda}{2} = 198,9$ cm

Kontrolle von  $\lambda_1$  am Schluß der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
174,9	199,9 cm
374,8	199,9
574,7	
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 199,9$ cm

Also

$$\lambda_1 - \lambda = 2,00 \text{ cm}$$

2. Beispiel (Fig. 8c).

Kurze Welle. Manganin 0,2 mm

Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda_1$  zu Beginn der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
51,45	85,525 cm
136,975	85,525
222,5	85,525
308,025	85,525
393,55	85,525
479,075	85,525
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 85,525$ cm

Bestimmung der Wellenlänge  $\lambda$ :

Lage der Maxima	$\frac{\lambda}{2}$
51,45	84,65 cm
136,1	84,7
220,8	84,65
305,45	84,65
390,1	84,6
474,7	
Mittel:	$\frac{\lambda}{2} = 84,65$ cm

Kontrolle von  $\lambda_1$  am Schluß der Messung:

Lage der Maxima	$\frac{\lambda_1}{2}$
51,5	85,50 cm
137,0	85,55
222,55	85,525
308,075	85,55
393,525	85,50
479,125	
Mittel:	$\frac{\lambda_1}{2} = 85,525 \text{ cm}$

Also

$$\lambda_1 - \lambda = 1,75 \text{ cm}$$

Um jeden Fehler, der durch eine, wenn auch nur geringe Ungleichheit der Skalen beider Systeme hereinkommen könnte, zu vermeiden, wurde die Bestimmung von  $\lambda_1$  zu Beginn und Schluß jeder Messung vielfach auch auf System II ausgeführt, d. h. es wurden nach Messung von  $\lambda$  auf System II die dünnen Drähte entfernt und durch Kupferdrähte von 1,5 mm Durchmesser ersetzt. Die Skalen zeigten allerdings keine bemerkenswerten Ungleichheiten, aber es stellte sich als sehr schwer heraus, für die beiden Systeme gleichzeitig die günstigsten Koppelungsbedingungen zu erhalten.

Während die Halbwellen an den dicken Kupferdrähten auf Bruchteile von Millimetern genau untereinander übereinstimmten, zeigten die an dünnen Drähten bisweilen geringfügige Unterschiede, die im allgemeinen aber nicht über 1 mm hinausgingen. Diese Ungenauigkeit wird besonders bei der kurzen Welle durch die große Anzahl der Halbwellen und darauffolgende Mittelwertbildung aufgehoben.

Die Wellenlänge  $\lambda_1$  an dicken Drähten ließ sich bei der kurzen Welle mit einer Genauigkeit von etwa 0,2 mm, bei der langen Welle von etwa 0,5 mm bestimmen. Die Messung von  $\lambda$  ist natürlich infolge der Dämpfung ungenauer, ließ sich aber auch mit einer Genauigkeit von 0,5 mm für die kurze Welle bei geringen spezifischem Widerstände und großen Drahtradius bis über 1,5 mm bei den untersuchten Drähten vom höchsten spezifischem Widerstande, kleinem Drahtradius und langer Welle durchführen.

Größer sind dagegen die Fehler, die infolge mechanischer oder chemischer Änderung der Leiteroberfläche entstehen können.

## 5. Resultate

Gemessen sind also die Differenzen  $\lambda_1 - \lambda$ .

Nach Gleichung (4) erhält man zur Berechnung dieser Werte Gleichungen von der Form

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \lambda_0 (1 - \Delta_1) \\ \lambda &= \lambda_0 (1 - \Delta_2) \\ \hline \lambda_1 - \lambda &= \lambda_0 (\Delta_2 - \Delta_1)\end{aligned}$$

Es ist dabei nämlich zu beachten, daß nach der vorliegenden Theorie die Welle  $\lambda_0$  an den Kupferdrähten von 1,5 mm Durchmesser schon eine Verkürzung um die Größe  $\lambda_0 \cdot \Delta_1$  gegen die Wellenlänge in Luft erleidet. Zahlenmäßig beträgt diese Verkürzung allerdings bei der 4 m-Welle nur 2,5 mm, bei der Welle von 1,72 m sogar nur 0,7 mm. Für  $\lambda_0$  kann in der obigen Formel unbedenklich der Wert für  $\lambda_1$  eingesetzt werden, da infolge der Multiplikation von  $\lambda_0$  mit dem im allgemeinen sehr kleinen Faktor  $(\Delta_2 - \Delta_1)$  der gemachte Fehler äußerst gering ist und jedenfalls weit innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit liegt.

Tab. 1 gibt die gemessenen Wellenlängendifferenzen für die lange Welle, Tab. 2 die für die kurze Welle in Zusammenstellung mit den theoretisch errechneten Werten wieder.

Tabelle 1

 $\lambda_1 = 400$  cm

Drahtmaterial	$\Theta$ mm	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer	0,04	4,50 cm	4,55 cm
	0,06	3,20	3,15
	0,10	1,90	1,90
	0,15	1,50	1,35
	0,20	1,05	1,00
	0,25	0,90	0,90
Messing	0,12	4,00	3,75
	0,18	3,10	2,85
	0,20	2,50	2,45
	0,25	2,10	2,00
Aluminium	0,20	1,40	1,35
Neusilber	0,20	4,60	4,45
Manganin	0,20	6,20	6,05
Konstantan	0,30	4,20	4,30
	0,20	6,50	6,30
	0,30	4,75	4,53

Tabelle 2

 $\lambda_1 = 172$  cm

Drahtmaterial	$\Theta$ mm	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer	0,04	1,33 cm	1,30 cm
	0,06	0,90	0,91
Messing	0,06	2,30	2,05
	0,12	1,30	1,15
Manganin	0,10	3,30	2,90
	0,20	1,80	1,73
" "	0,30	1,28	1,25
	0,10	3,20	2,80
Konstantan	0,20	2,00	1,85
	0,30	1,45	1,30

Bei der Diskussion der Resultate fällt besonders die für Drähte von geringen spezifischem Widerstand und großem Drahtradius gute Übereinstimmung mit der Theorie auf. Die bei Drähten von hohem Widerstand nicht ganz so gute Über-

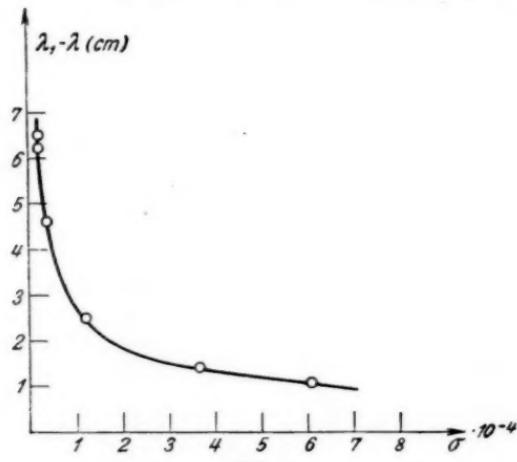


Fig. 9

einstimmung läßt sich durch die bei großer Dämpfung geringer werdende Meßgenauigkeit erklären, die, wie oben gesagt, bis zu 2 mm bei den Drähten mit dem höchsten Widerstande betragen kann.

Daß bei der kurzen Welle die Abweichungen von den theoretischen Werten größer sind, beruht wahrscheinlich

darauf, daß bei dieser Frequenz infolge der geringeren Ein-  
dringtiefe der elektrischen Wellen schon leichte Deforma-  
tionen der Leitoberfläche, denen die dünnen Drähte ja in viel  
stärkerem Maße als die dicken Kupferdrähte ausgesetzt sind,  
die Wellenausbreitung erheblich stören und sich durch eine  
Vergrößerung der Wellenlängendifferenz bemerkbar machen  
können.

Tab. 3 und Fig. 9 zeigt noch für Drähte von 0,2 mm  
Durchmesser und die Wellenlänge von 4 m die Abhängigkeit  
der Wellendifferenz von der Leitfähigkeit  $\sigma$ .

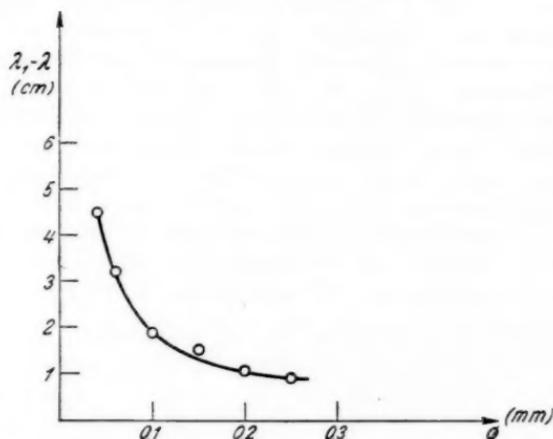


Fig. 10

Tabelle 3

$\lambda_1 = 400$  cm.  $\varrho = 0,01$  cm

Drahtmaterial	$\sigma$ (abs.)	$\lambda_1 - \lambda$ beob.	$\lambda_1 - \lambda$ ber.
Kupfer . . . . .	$6,10 \cdot 10^{-4}$	1,05 cm	1,00 cm
Aluminium . . . . .	$3,67 \cdot 10^{-4}$	1,40	1,35
Messing . . . . .	$1,20 \cdot 10^{-4}$	2,50	2,45
Neusilber . . . . .	$3,95 \cdot 10^{-5}$	4,60	4,45
Manganin . . . . .	$2,13 \cdot 10^{-5}$	6,20	6,05
Konstantan . . . . .	$1,94 \cdot 10^{-5}$	6,50	6,30

Fig. 10 gibt für dieselbe Wellenlänge und Kupferdrähte  
die Abhängigkeit vom Drahtradius wieder. Die dazugehörigen

Werte für die Wellenlängendifferenzen sind der Tab. 1 (Reihe 1 bis 6) entnommen.

Die ausgezogenen Linien stellen die theoretisch bestimmten Kurven dar.

Man sieht, daß die gemessenen Punkte sich in beiden Figuren dem Kurvenzuge gut anpassen.

#### **6. Zusammenfassung**

Die vorliegende Arbeit stellt eine experimentelle Untersuchung dar über die Fortpflanzung elektrischer Wellen längs Drähten aus Kupfer, Aluminium, Messing, Neusilber, Manganin und Konstantan von 0,04 bis 0,3 mm Durchmesser. Als Generatoren wurden zwei Röhrensender von 172 und 400 cm Wellenlänge verwandt.

Die gefundenen Werte für die Differenzen der Wellenlängen an diesen Drähten und Kupferdrähten von 1,5 mm Durchmesser können als mit der Theorie in Einklang stehend angesehen werden, zumal die in dieser gemachten Voraussetzungen unendlich lange Leitung, ideal zylindrische Leiteroberfläche, keinerlei Störung durch die Umgebung usw. sich in Wirklichkeit niemals genau innehalten lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung von Hrn. Professor Dr. Cl. Schaefer ausgeführt. Ihm sei für sein liebenswürdiges Interesse und die bereitwillige Überlassung von Institutsmaterial besonders gedankt. Ein Teil der Apparate wurde von der Helmholtz-Gesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, im August 1928.

(Eingegangen 4. August 1928)

4. **Die ultravioletten Banden der Erdalkali-sulfidphosphore;**  
**von Otmar Schellenberg**

[Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg<sup>1)</sup>]  
 (Hierzu Tafel VI)

Die Erfahrungen, die grundlegend für unsere heutige Kenntnis von den Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen geworden sind, sind durch die umfangreichen Arbeiten der Herren P. Lenard und V. Klatt<sup>2)</sup> gewonnen worden. Es sind dies die Präparationsbedingungen reiner Phosphore, die Festlegung der spektralen Lage, der Temperatureigenschaften und Erregungsverteilungen ihrer Emissionsbanden.<sup>3)</sup>

Die quantitativen Untersuchungen<sup>4)</sup> der letzteren führten dann später zur Aufdeckung neuer Gesetzmäßigkeiten. So konnten Analogien verschiedener Banden gefunden werden. Auch gab Hr. P. Lenard zum ersten Male ein Bild der Leuchtvorgänge in Phosphoren, das grundlegend für unsere heutigen Vorstellungen von der Lichtemission überhaupt geworden ist.<sup>5)</sup>

Diese und fast alle anderen Untersuchungen Hrn. P. Lenards und seiner Mitarbeiter befaßten sich mit den Phosphoreszenzbanden des sichtbaren Spektralgebietes. Über Bandenemissionen im ultravioletten Gebiet handelt eine Untersuchung von Hrn. W. E. Pauli.<sup>6)</sup> Er hat die Phosphoreszenzen der Metalle Cu, Ag, Sb, Pb, Bi im Calciumsulfid und Zn, Ag, Pb, Bi im Strontiumsulfid untersucht und bei allen Metallen

1) Als Dissertation der Heidelberger Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät vorgelegt am 23. Juli 1928.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Wied. Ann. 38. S. 90. 1889 und Ann. d. Phys. 15. S. 225, 425, 633ff. 1904.

3) Vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Physik; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz, I. Teil. 23. 1928.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 641. 1910.

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 667. 1910.

6) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 739. 1911.

mit Ausnahme von Cu ultraviolette Emissionen gefunden, die spektralen Lagen derselben und ihr Verhalten bei verschiedenen Temperaturen festgelegt. Die Bariumsulfidphosphore ergaben keine ultraviolette Emissionen.<sup>1)</sup>

### Problemstellung

Der Aufgabenkreis der vorliegenden Untersuchung zerfällt in folgende Teile:

1. Es soll im Anschluß an die Untersuchungen Hrn. W. E. Paulis über die Präparation von reinen Erdalkali-Sulfidphosphoren mit ultravioletten Banden versucht werden, unter weitgehendster Variation der Herstellungsbedingungen, wie Variation der Metallmengen, der Zusätze, der Glühverhältnisse, die für ultraviolette Emissionen günstigste Zusammensetzung dieser Phosphore zu finden.
2. Es sollen die spektralen Lagen der ultravioletten Banden dieser Phosphore in dem Spektralgebiete von  $\lambda = 200 \mu\mu$  bis  $400 \mu\mu$  bestimmt werden.
3. Es sollen die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden festgelegt werden.
4. Es sollen die Dauererregungsverteilungen der ultravioletten Banden beobachtet werden, um aus ihrer spektralen Lage entscheiden zu können, ob die ultravioletten Banden Teilbanden<sup>2)</sup> von Banden im sichtbaren Gebiet oder ob sie als selbständige Banden aufzufassen sind.
5. Es sollen die unter Punkt 1—4 erhaltenen Ergebnisse in Zusammenhang mit dem bisher Bekannten über reine Erdalkalisulfidphosphore gebracht werden.

1) Erwähnt sei hier noch eine Arbeit von A. Winkelmann u. R. Straubel (Wied. Ann. **59**. S. 336. 1896), welche bei Untersuchungen mit Hochfrequenzstrahlen die ultraviolette Fluoreszenz an Flußpat fanden und ihr Maximum bei  $\lambda = 280 \mu\mu$  angaben. Eine weitere Untersuchung von Hrn. P. Schuhknecht (Ann. d. Phys. **17**. S. 717. 1905), ebenfalls mit Hochfrequenzstrahlen ausgeführt, bestätigt dies. Doch kommen beide Untersuchungen für die vorliegende Arbeit nicht in Frage, da sich letztere ausschließlich mit der Untersuchung reiner, nach „1904“ wohldefinierter Erdalkalisulfidphosphore befaßt.

2) Über den Begriff „Teilbanden“ vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard-F. Schmidt-R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz I. Teil. **23**. S. 43 und 605ff. 1928.

Die einzelnen Punkte sind in den Abschnitten I—V bearbeitet.

### I. Über die Präparationsbedingungen von Phosphoren mit ultravioletten Banden

Nach den bisher im sichtbaren Teile des Spektrums gemachten Erfahrungen über die Verschiebung der Bandenörter von Phosphoren ein und desselben Metalles beim Übergang von Calcium- zu Strontium- zu Bariumsulfid als Grundmaterial nach längeren Wellenlängen hin<sup>1)</sup> war anzunehmen, daß die Calciumsulfidphosphore die beste ultraviolette Phosphoreszenz ergeben würden. Diese Annahme zeigte sich in vorliegender Untersuchung voll und ganz bestätigt. Die Calciumsulfidphosphore zeigen sehr zahlreiche Emissionen im ultravioletten Gebiete, sich teilweise bis zu  $\lambda = 250 \mu\mu$  erstreckend. Bei den Strontiumsulfidphosphoren dagegen konnte im allgemeinen nur eine ultraviolette Bande gefunden werden.

Sämtliche in dieser Untersuchung benutzten Präparate waren nach den Angaben von P. Lenard und V. Klatt<sup>2)</sup> unter weitgehender Variation der Art der Zusätze und der Metallmengen hergestellt. Die zur Untersuchung gelangten Metalle waren in Calciumsulfid Fe, Cu, Zn, Ag, Sb, Pb, Bi, in Strontiumsulfid Fe, Zn, Ag, Pb, Bi, in Bariumsulfid Cu, Pb, Bi. Ein großer Teil der Phosphore stand von anderen Untersuchungen her zur Verfügung<sup>3)</sup>, soweit dies nicht der Fall war, wurden die einzelnen Präparate neu hergestellt. Die verwandten Zusätze waren:

$\text{CaF}_2$	$\text{KNO}_3$	$\text{Li}_2\text{CO}_3$
$\text{NaF}$	$\text{K}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{SO}_4$
$\text{NaCl}$	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_2\text{PO}_4$
$\text{KCl}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$(\text{NH})_2\text{SO}_4$
$\text{KClO}_3$	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	

Von allen diesen Zusätzen haben sich die Fluoride und die Chloride am wirksamsten zur Hervorbringung ultravioletter Banden erwiesen. Die Fluoride lassen die ultravioletten Emis-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 637. 1904.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 660. 1904.

3) Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Hrn. Geheimrat Prof. Dr. P. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt, welche mir einen großen Teil ihrer Präparate zur Verfügung stellten, meinen Dank auszusprechen.

sionen neben den sichtbaren sehr stark hervortreten ohne die letzteren nachteilig zu beeinflussen. Die Chloride dagegen verringern die Intensität der sichtbaren Emissionen sehr stark, ohne irgendeinen gleichen Einfluß auf die ultravioletten Emissionen auszuüben. Trotzdem gelang es aber im Gegensatz zu den Ergebnissen Hrn. W. E. Paulis<sup>1)</sup> nicht, einen Phosphor zu präparieren, der nur ultraviolette Emissionen zeigt.

Variationen der Glühtemperatur und Glühdauer zeigten keinen wesentlichen Einfluß auf die ultraviolette Phosphoreszenz. Die Präparationen wurden fast alle im Hempelofen bei Rot- bis Gelbglut vorgenommen; soweit die Phosphore im elektrischen Ofen hergestellt worden sind, ist in der Tab. 1 die genaue Temperatur angegeben. Es ergab sich bei allen Phosphoren als günstigste Glühzeit 20—25 Minuten.

In Tab. 1 ist eine Zusammenstellung der für ultraviolette Emissionen am besten wirksamen Zusammensetzungen gegeben. Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt vor allem die außerordentlich geringe Metallmenge auf, die für die gute Ausbildung der ultravioletten Emissionen erforderlich ist und die weit unter der als „normal“<sup>2)</sup> für die sichtbaren Banden der betreffenden Phosphore bezeichneten liegt. Es ergab sich bei der Herstellung ultraviolettreicher Erdalkalisulfidphosphore immer und immer wieder die Metallkonzentration als maßgebender Faktor und zwar derart wirkend, daß bei abnehmenden Metallgehalt die ultravioletten Banden intensiver wurden und teilweise sogar neue auftraten. Bei übernormalen Phosphoren ergab sich überhaupt keine ultraviolette Phosphoreszenz mehr. Dies konnte einwandfrei an CaS<sub>2</sub>Bi-Phosphoren nachgewiesen werden. Bei zweifach, vierfach und mehrfach normalen Phosphoren

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 767. 1911. Dort wird ein CaS<sub>2</sub>Ag-Phosphor beschrieben mit genauen Angaben seiner Zusammensetzung, der, abgesehen von geringem sichtbaren Leuchten nur ultraviolettes Licht aussenden sollte. Hr. Geheimrat Prof. Dr. Lenard war so liebenswürdig, mir diesen von Hrn. W. E. Pauli selbst hergestellten Phosphor zur Beobachtung zur Verfügung zu stellen. Er zeigte entgegen den Angaben Hrn. W. E. Paulis neben mehreren ultravioletten Banden sehr gut ausgeprägte sichtbare Emissionen, deren Intensität größer erschien, als diejenige der sichtbaren Banden meiner oben angegebenen CaS<sub>2</sub>Ag-Phosphore (vgl. Tabelle 1).

2) Als normal gelten die „1904“ angegebenen Konzentrationen (P. Lenard und V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**. S. 658. 1904).

Tabelle 1

Günstigste Zusammensetzung der Phosphore für die ultravioletten Banden.

Phosph.	Sulfid g	Metallmenge g	Zusatz g	Glühzeit min.	Glüht.	Bemerkung <sup>1)</sup>
CaSFe	1	0,000004	0,025 CaF <sub>2</sub>	20	h. Rgl.	NaCl KCl
CaSZn	1	0,00024	0,025 CaF <sub>2</sub>	25	„	NaCl
CaSAg	1	0,000006	0,025 CaF <sub>2</sub>	20	„	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2)</sup> NaCl
CaSSb	1	0,00034	0,01 NaCl	15	m. Rgl.	
CaSPb	1	0,00044	0,05 NaCl	15	h. Rgl.	
CaSBi	1	0,0000015	0,05 NaF	16	900° C <sup>2)</sup>	CaF <sub>2</sub>
SrSFe	1	0,00001	0,025 CaF <sub>2</sub>	20	h. Rgl.	
SrSZn	1	0,000002	0,025 KClO <sub>3</sub>	25	„	CaF <sub>2</sub> KNO <sub>3</sub>
SrSAg	1	0,0000006	0,025 Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	25	„	
SrSPb	1	0,000002	0,03 NaCl	25	m. Rgl.	
SrSBi	1	0,00001	0,025 NaF	20	900° C	

zeigten sich keine ultravioletten Phosphoreszenzen. Bei einfach normalem Metallgehalt trat eine schwache ultraviolette Bande auf, bei  $1/10$  n. Metallgehalt wurde sie stärker; sehr intensiv wurde sie bei  $1/1600$  n. Bei dieser geringen Metallmenge trat noch eine weitere neue ultraviolette Bande auf. Ein weiteres, lehrreiches Beispiel für die Abhängigkeit der Ausbildung ultravioletter Emissionen vom Metallgehalt lieferten die SrSAg-Phosphore; in Fig. 1, Taf. VI ist hiervon eine Wiedergabe der Originalaufnahmen gegeben und zwar in genau derselben Reihenfolge wie die folgende Beschreibung. Bei normalen Phosphoren ist die ultraviolette Bande viel schwächer als die blaue sichtbare Bande. Bei  $1/10$  n. nimmt die ultraviolette Bande an Intensität zu, die sichtbare ab. Bei  $1/100$  n. hat die ultraviolette Bande bereits größere Intensität erlangt als die sichtbare, was sich bei weiterer Verminderung des Metallgehaltes noch stärker

1) Als Zusätze auch sehr gut.

2) Diese Phosphore wurden im elektrischen Ofen geglüht.

3) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34. S. 763. 1911.

ausprägt. Die übrigen untersuchten Phosphore zeigten im allgemeinen das gleiche Verhalten.

Es läßt sich hieraus der für ultraviolette Banden allgemein gültige Schluß ziehen, daß bei abnehmendem Metallgehalt die ultravioletten Banden intensiver werden und insbesondere, daß einzelne ultraviolette Banden erst bei ganz geringen Metallmengen auftreten.

Als weiteres wichtiges Ergebnis der Präparationsversuche sei hier hervorgehoben, daß es zum ersten Male gelang, Erdalkalisulfideisenphosphore herzustellen, die äußerst zahlreiche ultraviolette Emissionen aufweisen. Über ihre Zusammensetzung vergleiche die Tab. 1, über ihre sonstigen Eigenschaften siehe die folgenden Abschnitte.

### II. Die spektralen Lagen der ultravioletten Banden

Zur Ermittlung der spektralen Lagen der ultravioletten Banden mußte die photographische Methode angewandt werden. Zur Aufnahme diente, ebenso wie bei Hrn. W. E. Pauli<sup>1)</sup> ein mit einem Cornuschen Prisma versehener Quarzspektrograph der Firma Fuess, Berlin.

Da der Spalt dieses Apparates sich unsymmetrisch öffnete, und da einerseits dieser für die Aufnahme der Vergleichslinien möglichst eng gestellt werden mußte, um scharfe Bilder derselben zu erhalten, andererseits für die Aufnahme der Phosphoremissionen wieder weiter geöffnet werden mußte, um von den an und für sich sehr schwachen Banden möglichst viel Licht auf die Platte zu bekommen, mußte für die Ausmessung der spektralen Lagen der Bandenschwerpunkte ein Korrektionsfaktor bestimmt werden. Sämtliche in dieser Arbeit angegebenen Werte sind mit dieser Korrektur versehen.

Für die Untersuchung eines größeren Spektralbereiches, wie es in vorliegender Arbeit der Fall war, gibt es zur Erzielung größtmöglicher Schärfe des ganzen Gebietes zwei Methoden<sup>2)</sup> zur Einstellung des Apparates, die in ihren Ergebnissen gleichwertige Spektren liefern. Man kann nämlich auf die kürzeste oder auf eine mittlere Wellenlänge, des zu untersuchenden Gebietes scharf einstellen. Für diese Untersuchungen wurde letztere Einstellung angewandt und, da das zu unter-

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**. S. 749. 1911.

2) Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. **21**. S. 256. 1927.

suchende Gebiet zwischen  $\lambda = 400 \mu\mu$  und  $200 \mu\mu$  lag, diente zur Einstellung die Linie  $\lambda = 334 \mu\mu$  des Quecksilberbogens. Hierdurch war eine scharfe Einstellung des ganzen Gebietes erreicht worden.

Als Vergleichsspektrum diente das Spektrum des Quecksilberbogens, dessen Linien in Wellenlängen genau bekannt<sup>1)</sup> sind und sich daher zur Ausmessung der spektralen Bandenlagen besonders gut eignen.

Zur Erregung des Phosphors diente das Funkenphosphoroskop mit Elektromotor nach P. Lenard<sup>2)</sup>, das in möglichst kurzer Zeit nach Erregung zu beobachten gestattet. Eine andere Art als phosphoroskopische Aufnahme war nicht möglich, da durch Versuche festgestellt worden war, daß das Nachleuchten der ultravioletten Banden von sehr kurzer Dauer ist. Als Elektroden wurden Zink, Magnesium und Aluminium verwandt, um die spektrale Verteilung der erregenden Linien nach Belieben verändern zu können. In der Tab. 2 sind die mit dem erwähnten Quarzspektrographen aufgenommenen Funkenlinien

Tabelle 2  
Die Linien der als Elektroden dienenden Metalle

Aluminium $\mu\mu$	Zink $\mu\mu$	Magnesium $\mu\mu$
447	472	516
444	+ 468	+ 458
+ 399,5	400	+ 384
384	334,5	332
+ 371,5	+ 330,2	+ 309,5
+ 359	328,2	+ 294
344	317	293
+ 333	+ 307,7	285
+ 309	+ 307,2	280
307	261	+ 279
+ 282	+ 255,6	276
+ 263,5	+ 252	266
257	—	—
+ 236,7	—	—

1) L. Arons, Ann. d. Phys. **23**, S. 176. 1907.

2) Nach Angaben von P. Lenard von der Firma Kohl, Chemnitz, gebaut. Eine ausführliche Beschreibung und Abbildung des Phosphoroskopes vgl. Wien-Harms, Handb. d. Experimentalphysik; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz I. Teil. **23**, S. 113. 1928.

der Elektrodenmaterialien zusammengestellt.<sup>1)</sup> Besonders intensive Linien, die hauptsächlich für die Erregung in Frage kommen, sind mit einem Kreuz versehen. Die Ergebnisse mit den verschiedenen Elektroden werden weiter unten noch besprochen werden.

Die Expositionsdauer einer Aufnahme wurde nach zahlreichen Vorversuchen und Variationen zu  $1\frac{1}{2}$  Stunden festgesetzt.<sup>2)</sup> Eine kürzere Dauer ließ die ultravioletten Banden überhaupt nicht oder nur ganz schwach hervortreten, so daß eine Ausmessung dieser Banden nicht möglich war. Längere Zeiten förderten neue Ergebnisse nicht zutage.

Die exponierten Platten wurden zunächst bei vollkommener Dunkelheit ein bis zwei Minuten in Pinakryptolgrün (Verdünnung 1 : 5000) zwecks Desensibilisierung der nicht belichteten Schicht vorgebadet. Es wurde hierdurch verhindert, daß die nicht belichtete Schicht durch den sehr starken Entwickler bei der oft sehr langen Dauer des Entwickelns angegriffen wurde. Hierauf wurden die Platten bei tiefrotem Licht mit Methol-Hydrochinon (Verdünnung 1 : 1) entwickelt. Die gut ausgewaschenen Platten wurden in saurem Fixiersalz (Hauff) so lange fixiert, bis sie völlig klar waren, und zuletzt noch ein bis zwei Stunden in fließendem Wasser gewaschen. Es gelang durch diese Art der Behandlung vollständig reine glasklare Platten<sup>3)</sup> zu erhalten.

1) Die Identifizierung der Linien erfolgte nach dem Atlas der Funkenspektren von Hagenbach-Konen und demjenigen von Exner-Haschek.

2) Hr. W. E. Pauli (Ann. d. Phys. 34. S. 744. 1911) belichtete bei seinen Versuchen durchschnittlich nur eine halbe Stunde. Infolge dieser kurzen Belichtungszeit sind Hrn. Pauli, wie ich feststellen konnte, eine große Zahl ultravioletter Banden entgangen.

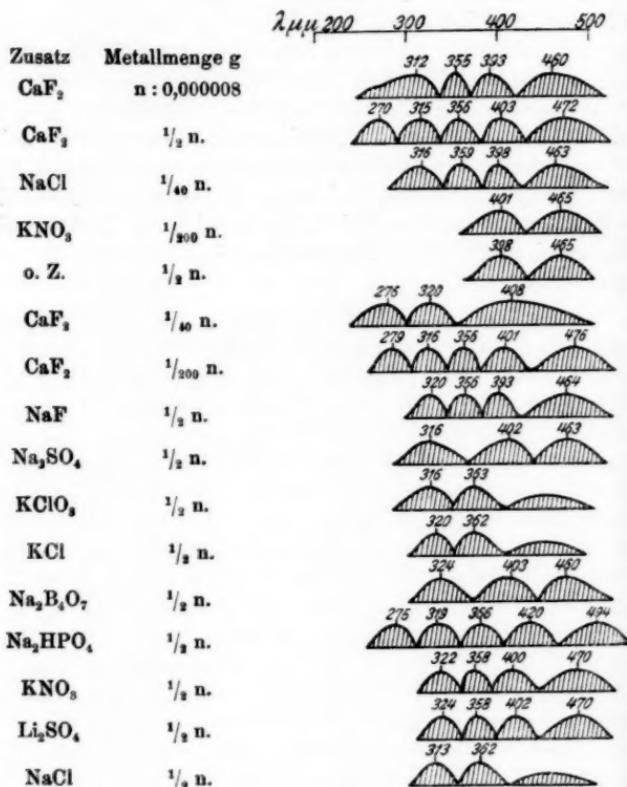
3) Zu den Aufnahmen wurden „Spezialplatten für Sternaufnahmen“ der Firma Th. Matter, Mannheim, verwandt, welche diese speziell für die Königstuhl-Sternwarte, Heidelberg, herstellt, und die dort auf ihre Wellenlängenempfindlichkeit geprüft worden sind. Die Platten zeichnen sich durch eine hohe und gleichmäßige Empfindlichkeit im Ultravioletten aus. Auch kann man bei den Sternplatten mit einer gleichmäßigen Empfindlichkeit der verschiedenen Packungen rechnen, was bei anderen Fabrikaten sehr oft nicht der Fall ist. Diese Angaben verdanke ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. M. Wolff, Direktor der Königstuhl-Sternwarte, Heidelberg, welcher diese Platten gegenüber allen anderen bevorzugt.

Die Ausmessung der Bandenaufnahmen erfolgte mittels einer Lupe und einer Glasskala mit Millimeterteilung, wobei die Zehntelmillimeter geschätzt wurden. Die Teilstriche der Glasskala wurden mit den Linien des Vergleichsspektrums zur Deckung gebracht und zwar immer so, daß Teilstrich 0 genau mit der Quecksilberlinie  $\lambda = 546 \mu\mu$  zusammenfiel. Diese Methode der Ausmessung darf als hinreichend genau betrachtet werden, da die maximalsten Unterschiede bei den Ausmessungen der Bandenschwerpunkte verschiedener Proben eines Phosphors nie mehr als  $15 \mu\mu$  betrugen und Unterschiede in gleichem Betrage auch in nicht unmittelbar kontrollierbarer Weise bei wiederholter Präparation eines und desselben Phosphors auftreten.<sup>1)</sup>

In der Tab. 3 ist ein Beispiel der Ausmessung an den neu gefundenen CaSFe-Phosphoren gegeben. In der ersten senkrechten Reihe dieser Tabelle ist die Zusammensetzung und in der zweiten Reihe die Emission der einzelnen Präparate angegeben. Als Abszisse ist die Wellenlänge aufgetragen und als Ordinate die Intensität. Alle mit Wellenlängenangaben versehenen Banden sind gleich intensiv eingezzeichnet, was weiter unten näher begründet werden wird. Am Fuß der Tabelle ist eine Mittelwertsbildung aus allen Einzelergebnissen angeführt, woraus man ersieht, daß die Schwankungen in den spektralen Lagen der Bandenschwerpunkte nur etwa  $5 \mu\mu$  betragen, also innerhalb der unvermeidlichen Meßfehler fallen. Die bei allen anderen Phosphorsorten in der Tab. 4 angegebenen Werte sind Mittelwerte aus einer großen Zahl von Aufnahmen und Ausmessungen, wie sie hier an den CaSFe-Phosphoren als Beispiel angeführt sind. Soweit die ultravioletten Banden nicht als Teilbanden der sichtbaren Banden erkannt wurden (vgl. Abschnitt III und IV), wurden sie wie bei Hrn. W. E. Pauli mit dem griechischen Buchstaben  $\nu$  bezeichnet, und die einzelnen Banden eines und desselben Phosphors durch Indizes unterschieden, anfangend bei  $\lambda = 400 \mu\mu$  zu kürzeren Wellen hin. Diese gleichmäßige Benennung soll aber nicht aussagen, daß alle ultravioletten Banden eines Phosphors zu ein und

1) Eine genauere Festlegung der Schwerpunkte der ultravioletten Banden und eine Angabe über die Intensitätsverhältnisse innerhalb einer Bande, wäre durch Ausphotometrierung der Bandenaufnahmen möglich, was einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben soll.

Tabelle 3  
CaSFe-Phosphore:

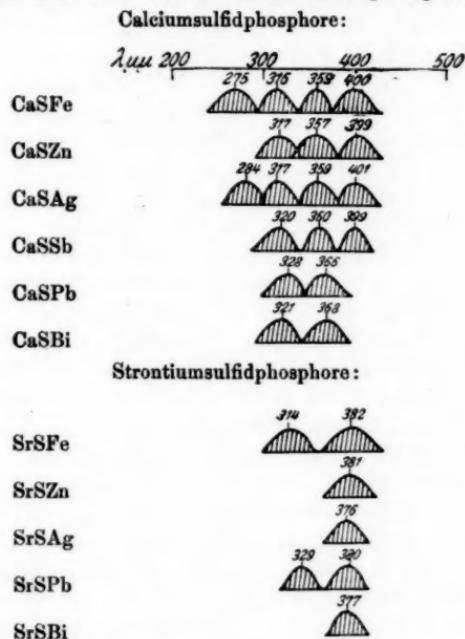


Mittelwertsbildung:



demselben Bandenkomplex gehören; wie weit dies bei einzelnen Banden der Fall ist, müssen weitere Untersuchungen noch ergeben. Die Gründe, warum dies hier nicht eindeutig entschieden werden konnte, gehen aus den in Abschnitt IV angeführten Untersuchungen über die Erregungsverteilungen dieser Banden hervor.

Tabelle 4  
Die ultravioletten Banden  
der untersuchten Erdalkalisulfidphosphore



Die Ergebnisse der Untersuchungen über die spektralen Lagen der ultravioletten Banden bei Zimmertemperatur sind in Tab. 4 zusammengestellt und zwar für die Calciumsulfid- und Strontiumsulfidphosphore. Die Untersuchungen der Bariumsulfidphosphore ergaben keine ultraviolette Phosphoreszenz, was in Einklang mit den Ergebnissen Hrn. W. E. Paulis steht.<sup>1)</sup> Es ergaben die Calciumsulfidphosphore bis zu 4 ultraviolette Banden, die Strontiumsulfidphosphore in der Mehrzahl nur eine, vereinzelt zwei. Als Abszisse sind die Wellenlänge und als Ordinate die Intensität der einzelnen Banden aufgetragen.

Bei Betrachtung dieser Tabelle fällt auf, daß die Intensitäten aller Banden einander gleich gezeichnet sind. Die ein-

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34, S. 741. 1912.

zernen Banden zeigten wohl verschieden starke Schwärzung der photographischen Platte, doch waren die Ursachen der Intensitätsverschiedenheiten nicht alle zu ermitteln. Infolgedessen konnten keine quantitativen Angaben darüber erfolgen. Der wichtigste Faktor hierbei ist die Erregung mit diskontinuierlichem Licht. Wie bekannt ist<sup>1)</sup>, bestehen zwischen erregendem und emittiertem Licht eines Phosphors ganz bestimmte Gesetzmäßigkeiten; jeder einzelnen Bande kommen einzelne, für sie charakteristische Wellenlängengebiete, „die Dauererregungsstellen“ zu, die diese Bande zum Nachleuchten erregen. Diese einem Phosphor zukommenden *d*-Stellen sind aber bei den einzelnen Präparaten nicht immer gleichmäßig ausgebildet, es können vielmehr einzelne derselben bei verschiedenen Proben ein und desselben Phosphors vollständig fehlen. Aus diesen bekannten Tatsachen ersieht man sofort, welche wichtige Rolle bei Intensitätsangaben die Erregung mit diskontinuierlichem Licht spielt. Maximalste Erregung ist dann vorhanden, wenn bei einem Phosphor sämtliche *d*-Stellen ausgeprägt sind, und diese mit den Linien des erregenden Funkens übereinstimmen. Dies ist nun aber nicht immer der Fall. Teilweise fehlen einzelne *d*-Stellen oder es stimmen ihre spektralen Lagen mit denen der Funkenlinien nicht überein. Man ersieht hieraus, daß die Intensität einer Bande eines Phosphors von Probe zu Probe wechseln kann, und daß Aussagen darüber erst gemacht werden können, wenn die Erregungsverteilungen der ultravioletten Banden bekannt sind. Über letztere vgl. Abschnitt IV. Eine weitere noch zu berücksichtigende Fehlerquelle ist die Dispersion des Quarzprismas, die für die kurzwelligen Banden schon sehr stark ist, und infolgedessen diese Banden auf der photographischen Platte mehr auseinander zieht und deshalb bei gleicher Belichtungszeit viel heller erscheinen läßt als die längerwelligen. Auch die stets vorhandenen Wellenlängenempfindlichkeitsunterschiede der photographischen Platte tragen dazu bei, quantitative Intensitätsangaben über die ultravioletten Banden unmöglich zu machen. Alle die eben angeführten Gründe haben es ratsam erscheinen lassen, von Intensitätsangaben der einzelnen ultravioletten Banden in bezug zueinander abzusehen.

Von den Calciumsulfidphosphoren wurden in vorliegender

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 642. 1910.

Bearbeitung zum ersten Male eingehend untersucht die Eisen- und Zinkphosphore<sup>1)</sup>), die sehr intensive ultraviolette Emissionen aufzuweisen haben. Hierbei wird die Phosphoreszenzfähigkeit des Eisens einwandfrei nachgewiesen, obwohl bisher dem Eisen in den Erdalkalisulfidphosphoren immer phosphoreszenzzerstörende Wirkung zugeschrieben wurde.<sup>2)</sup> Nach den Angaben der Herren P. Lenard und V. Klatt<sup>3)</sup> gibt Eisen keine andere Wirksamkeit als ein Phosphor desselben Grundmaterials ohne Metall. Das Leuchten eines metallfreien Phosphors entspricht aber in den meisten Fällen dem Kupfer, das nie vollständig aus dem Grundmaterial zu entfernen ist. In der Tat stimmt nun das sichtbare Leuchten von Kupfer und Eisen im Calciumsulfid in der Farbe miteinander überein und es wäre schwer gewesen, für Eisen eine bestimmte Aussage zu machen, wenn nicht wie bereits schon nachgewiesen<sup>4)</sup>, CaSCu-Phosphore keine ultravioletten Banden hätten. Ein Phosphor ohne Metall zeigt neben ganz matten sichtbaren Leuchten eine schwache ultraviolette Bande. Bei Zugabe von geringsten Mengen Eisen tritt nun sofort eine sehr starke, diesem Metalle zugehörende ultraviolette Emission auf. Das Vorhandensein einer ultravioletten Bande bei einem metallfreien Phosphor läßt weiter schließen, daß man nicht nur mit Cu-Verunreinigungen des Grundmaterials rechnen muß, sondern daß Eisen, das ebenfalls sehr schwer vollständig aus den Ausgangsmaterialien zu entfernen ist, störend auf die sichtbare Bandenemission wirken kann wie die Versuche gezeigt haben. Allerdings verdrängt Kupfer die Eisenphosphoreszenz sehr stark; denn geringste Mengen Kupfer lassen die ultravioletten Bande verschwinden, die bei metallfreier Präparation vorhanden ist und zeigen die dem Kupfer zugehörige Phosphoreszenz. Über die Lagen der Eisenbanden vgl. die Tabb. 3 und 4.

Die CaZn-Phosphore zeichnen sich neben ihrer sichtbaren Emission ebenfalls durch intensive und zahlreiche ultraviolette

1) Die Phosphoreszenzfähigkeit des Zn in CaS wurde bereits 1904 von den Herren P. Lenard und V. Klatt (Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904) mit blaugrünem Leuchten angegeben, doch unterblieben dort ausführliche Untersuchungen dieser Phosphore.

2) Die Phosphoreszenzfähigkeit des Eisens in NaS ist bereits bekannt. E. Tiede und H. Reinicke, Chem. Ber. 56. S. 666. 1923.

3) W. E. Pauli a. a. O.

4) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904.

Banden aus. Bei diesen Phosphoren fällt vor allem das starke Ineinandergreifen der  $\nu_2$ - und  $\nu_3$ -Banden auf. Eine Grenze zwischen beiden war nicht festzulegen.

Bei allen anderen CaS-Phosphoren zeigen sich neben der einen bereits bekannten ultravioletten Bande<sup>1)</sup> noch mehrere ultravioletten Banden. Alle untersuchten Calciumsulfidphosphore besitzen mindestens zwei ultraviolette Banden, doch steigt die Zahl bei mehreren Metallen bis auf 4 in dem untersuchten Spektralgebiet. Bei den Strontiumsulfidphosphoren dagegen tritt im allgemeinen nur eine ultraviolette Bande auf, die immer sehr intensiv ist. Eine Ausnahme bilden hier Eisen und Blei, welche noch eine schwache zweite ultraviolette Bande besitzen. Auch im SrS zeigte sich Eisen sehr wirksam und befindet sich sogar unter den wenigen Metallen, die zwei ultraviolette Banden in dem untersuchten Spektralgebiet aufzuweisen haben.

Beim Vergleich der Bandenlagen bei den verschiedenen Grundmaterialien ist bei den ultravioletten Banden ebenfalls eine Verschiebung der Bandenschwerpunkte nach längeren Wellenlängen hin festzustellen, beim Übergang von Calcium zu Strontiumsulfid, analog der bekannten Verschiebung bei den sichtbaren Banden.<sup>2)</sup>

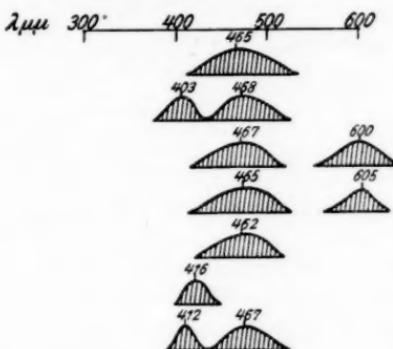
Die bei diesen Untersuchungen zum ersten Male präparierten Phosphore zeigten neben den ultravioletten Banden auch neue sichtbare Banden, die in der Tab. 5 zusammengestellt sind. In dieser Tabelle sind gleichzeitig auch sämtliche schon bekannten sichtbaren Banden der untersuchten Phosphore soweit sie photographisch aufgenommen wurden, ebenfalls eingetragen. Beim Vergleich der so ermittelten Bandenschwerpunkte mit den früher gefundenen Werten ersieht man, daß die photographische Methode zur Bandenbestimmung sich sehr gut eignet. Ferner liefert die photographische Methode Zerlegung in Teilbanden, die bei der direkten Ausmessung nicht ohne photometrische Ausmessung der Banden aufzufinden ist. Ein Beispiel hierfür liefert die blaue  $\beta$ -Bande des CaScu-Phosphor, die zu  $\lambda = 420 \mu\mu$  festgelegt wurde. Die photographische Methode liefert für die Bande zwei Intensitätsmaxima, bei  $\lambda = 408 \mu\mu$  und  $\lambda = 468 \mu\mu$ , deren spektralen

1) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 33. S. 765. 1911.

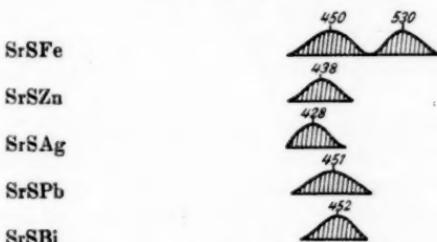
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 658. 1910.

Tabelle 5

1. Calciumsulfidphosphore:



2. Strontiumsulfidphosphore:



Lagen genau mit denen von Hrn. Steinbacher<sup>1)</sup> bei der Messung der Energieverteilung in der CaSCu-Bande schon gefundenen übereinstimmen.

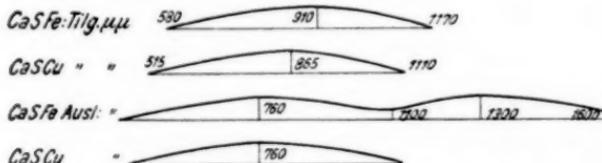
Die CaSFe-Phosphore besitzen eine sichtbare Bande bei  $\lambda = 465 \mu\mu$ , deren langwelliges Ende sich bis in das Grün des Spektrums hinein erstreckt. Auch diese sichtbare Bande ist nach allen hierüber gemachten Untersuchungen dem Eisen zuzusprechen, obwohl sie in ihrer Lage mit der  $\alpha$ -Bande des Kupfers übereinstimmt. Die Verschiedenheit dieser beiden Banden tritt deutlich in ihren Temperaturlagen und ihren Erregungsverteilungen hervor. Auch Messungen der Ausleuchtung- und Tilgungsverteilungen zeigen verschiedenes Ver-

1) K. Steinbacher, Über die Energieverteilung in Phosphoreszenzbanden. Dissertation Heidelberg 1927. S. 17.

halten der beiden Banden<sup>1)</sup>, das in der Tab. 6 wieder-gegeben ist.

Tabelle. 6

**Ausleuchtung und Tilgungsverteilung eines CaSFe- und CaSCu-Phosphors**



Die Verschiedenheit liegt vor allem in der Ausleuchtungsverteilung, bei der Eisen noch ein zweites Maximum bei  $1300 \mu\mu$  zeigt. Es ist dies die bei allen bisher untersuchten Phosphoren am weitesten ins Ultrarot reichende Ausleuchtungsverteilung. In den spektralen Tilgungsverteilungen zeigen sich auch Unterschiede zwischen Eisen und Kupfer. So liegt bei Eisen der Gipfel der Tilgungsverteilung bei längeren Wellen als bei Kupfer.

CaSZn besitzt eine sehr intensive blaugrüne Bande, bei  $\lambda = 468 \mu\mu$ . Die Lage dieser Bande im Spektrum entspricht der bereits von den Herren P. Lenard und V. Klatt<sup>2)</sup> angegebenen. Außerdem zeigen diese Phosphore noch eine rot-gelbe Bande bei  $\lambda = 600 \mu\mu$ , die erst bei höheren Temperaturen stark hervortritt.

Die CaSAg-Phosphore zeigen mattes blaues Leuchten mit einem Bandenschwerpunkt bei  $\lambda = 465 \mu\mu$ , außerdem eine sehr schwache Bande im Rotgelb. Letztere gelangt ebenfalls erst bei hohen Temperaturen zu größerer Intensität und tritt besonders gut bei Li-Zusätzen hervor, entspricht also den von Herren P. Lenard und V. Klatt, 1904 hierüber gemachten Angaben vollkommen.<sup>2)</sup>

Bei den blauen Banden der Phosphore CaSBl  $\alpha$  und CaSCu  $\beta$  wurde eine Aufteilung in zwei Banden, eine bei etwa  $468 \mu\mu$  und eine violette bei etwa  $403 \mu\mu$  gefunden. Eine Verschieden-

1) Diese Untersuchungen wurden von Hrn. Dr. H. Moser im hiesigen Institut ausgeführt und mir zur Veröffentlichung überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 663. 1904.

heit in den einzelnen für die Phosphoreszenzbanden charakteristischen Eigenschaften konnte nicht aufgefunden werden. Hieraus läßt sich schließen, daß diese beiden Banden Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes sind, und zwar bei CaSBi der  $\alpha$ -Bande und bei CaSCu der  $\beta$ -Bande. Durch Ausphotometrierung dieser beiden Banden konnte diese Zerlegung ebenfalls gefunden werden.<sup>1)</sup>

Von den Strontiumsulfidphosphoren seien besonders die Strontiumschwefeleisenphosphore erwähnt. Diese zeigen zwei sichtbare Banden, eine im Grün bei  $530 \mu\mu$  und eine im Blau bei  $450 \mu\mu$ . In ihrem Temperaturverhalten und ihren Erregungsverteilungen zeigen sie ebenfalls Verschiedenheiten gegenüber den entsprechenden Banden des Kupfers. Die Ausleuchtungs- und Tilgungsuntersuchungen ergaben allerdings keine wesentlichen Unterschiede.

Außer den Ca-Sr-Ba-Sulfidphosphoren wurden noch einige Magnesiumsulfidphosphore wie MgSBi, MgSAG, welche in der Regel nur eine sichtbare Bande<sup>2)</sup> besitzen, auf ihre ultraviolette Phosphoreszenz hin untersucht, und hierbei zeigte sich das überraschende Ergebnis, daß diese Phosphore überhaupt keine ultravioletten Emissionen in dem untersuchten Spektralgebiet besitzen.

### III. Die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden

Wie bereits die Herren P. Lenard und V. Klatt 1904<sup>3)</sup> nachgewiesen haben, ist jede Phosphoreszenzbande fähig, drei von der Temperatur abhängige Zustände, den unteren und oberen Momentenzustand mit dem dazwischen liegenden Dauerrzustand, einzunehmen. Um diese Temperaturzustände für die ultravioletten Banden ebenfalls festzulegen, wurden die folgenden Untersuchungen angestellt, deren Ergebnisse am Schlusse dieses Abschnittes zusammengefaßt sind. Die Versuchsanordnung hierfür war zur Erregung des Phosphors und zur photographischen Aufnahme seiner Emissionen dieselbe wie bei Zimmertemperatur (vgl. Abschnitt II). Neue Vorrichtungen waren notwendig, um den Phosphor auf die gewünschte hohe oder tiefe Temperatur zu bringen.

1) Für CaSBi vgl. P. Borisow, Ann. d. Phys. **42**, S. 13. 1913; für CaSCu K. Steinbacher, Dissertation. Heidelberg 1927 a. a. O.

2) Ilsemarie Schaper, Ann. d. Phys. **85**, S. 939. 1928.

3) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, S. 425ff. 1904.

Zur Untersuchung bei hohen Temperaturen diente ein elektrisch heizbarer Trog.<sup>1)</sup> Die Temperatur des Phosphors konnte mit Hilfe eines Thermoelementes bestimmt werden.

Die Untersuchungen ergaben, daß oberhalb 100° C alle ultravioletten Banden mit Ausnahme der ersten ultravioletten Bande von CaSPb verschwunden waren. Diese Bande blieb bis gegen 300° C zusammen mit der blauen  $\beta$ -Bande des Bleis vorhanden und nahm an Intensität in gleichem Maße wie die  $\beta$ -Bande ab. Das gemeinsame Verhalten dieser beiden Banden

Tabelle 7  
Beginn des oberen Momentanzustandes der ultravioletten Banden

Phosphor	Banden			
	70° C	100° C	100° C	70° C
CaSFe	70° C	100° C	100° C	70° C
CaSZn	100	100	70	—
CaSAg	70	70	70	70
CaSSb	70	70	70	—
CaSPb	100	—	—	—
CaSBi	70	70	—	—
SrSFe	70	70	—	—
SrSZn	100	—	—	—
SrSAg	70	—	—	—
SrSPb	100	70	—	—
SrSBi	70	—	—	—

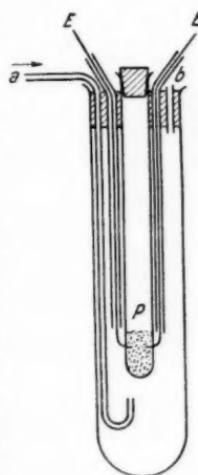
läßt schließen, daß es sich hier um Teilbanden der blauen  $\beta$ -Bande des Bleis handelt, was durch weitere Untersuchungen der Erregungsverteilung bestätigt wurde. Bei Betrachtung des oberen Momentanzustandes der ultravioletten Banden lassen sich dieselben in zwei Gruppen zerlegen, für deren eine der Beginn des oberen Momentanzustandes bei 70° C, für die andere bei 100° C liegt. Eine Zusammenstellung gibt Tab. 7.

Für die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen wurden Doppelwandgefäße verwandt, bei — 190° C aus Quarzglas, bei — 50° C aus Zinkblech. Letzteres hatte seitlich eine mit einer Quarzplatte bedeckte Öffnung. In der Kältemischung befand sich ein Quarzreagenzrohr, dessen Inneneinrichtung in Fig. 2 wiedergegeben und im folgenden beschrieben ist. Vorgekühlte getrocknete Luftströme verhinderten äußerlich ein Beschlagen der Apparatur.

1) Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz. I. Teil. 23. S. 46. 1928.

Durch einen Stopfen aus Hartgummi war im Innern des Quarzreagenzrohres exzentrisch ein dünnwandiges Röhrchen aus Quarz angebracht, in dem sich das Präparat *P* befand. Durch zwei weitere Öffnungen führten die Elektroden *EE* in das Quarzrohr. Sie bestanden aus zwei Millimeter starken Drähten, von denen der eine aus Aluminium, der andere aus Zink war. Um auch hier im Inneren des Quarzrohres ein Beschlagen mit Wasserdampf zu verhindern und die durch den Funkenübergang entstehende Wärme möglichst einflußlos auf die Kältemischung zu machen, wurde durch das Quarzrohr während des Versuches dauernd ein vorgekühlter Luftstrom durchgeblasen, der bei *a* durch ein bis auf den Boden der Quarzröhre reichendes Glasrohr eintrat und bei *b* wieder austreten konnte. Der Luftstrom wurde in zwei Schlangenrohren mit Kältemischung vorgekühlt. Jedes schädliche Beschlagen mit Wasserdampf wurde dadurch vermieden. Das Kältebad war bei  $-193^{\circ}\text{C}$  flüssiger Stickstoff, bei  $-50^{\circ}\text{C}$  Kohlensäure mit Alkohol. Bei  $-193^{\circ}\text{C}$  wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom ersetzt. Die Dauer der Aufnahmen betrug unter Berücksichtigung der dickeren Quarzmedien bei  $-50^{\circ}\text{C}$  zwei, bei  $-193^{\circ}\text{C}$  drei Stunden.

Fig. 2



Das Verlegen der Funkenstrecke in das innere Quarzrohr war nötig, weil die verschiedenen Quarzmedien das für die ultravioletten Banden erregende Licht bereits absorbieren, was durch zahlreiche Versuche nachgewiesen wurde (vgl. Abschnitt 4).

Die bei  $-50^{\circ}\text{C}$  erhaltenen Ergebnisse sind aus der nachfolgenden Zusammenstellung zu ersehen; die bei  $-193^{\circ}\text{C}$  erhaltenen sind folgende: Alle ultravioletten Banden sind mit Ausnahme der  $\nu$ -Bande des CaSPb-Phosphors bei dieser Temperatur verschwunden. Der Dauerzustand dieser Banden reicht also nicht bis  $-193^{\circ}\text{C}$  herunter. Bei den CaSPb-Phosphoren ergab die erste ultraviolette Bande eine *Auflösung in zwei Schmalbanden*, von denen die längerwellige die größere Intensität hat. Bei

— 50° C und 18° C sind diese beiden Schmalbanden zu einer einzigen Bande verschmolzen, bei höheren Temperaturen zeigt sich der Schwerpunkt wieder etwas nach längeren Wellen innerhalb der Bande verschoben und entspricht der langerwelligen Schmalbande, doch zeigt sich hierbei keine Trennung. Diese zum ersten Male bei den Erdalkaliphosphoren gefundene *Zerlegung von Teilbanden<sup>1)</sup> in Unterbanden (Schmalbanden oder Linien) sei durch die Fig. 3, Taf. VI, die eine Reproduktion der Originalphotographien der CaSPb  $\beta$ -Bande bei den Temperaturen 18°, — 50°, — 193° C darstellt, festgehalten.*

Die Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden und der neu aufgefundenen sichtbaren Banden sind im folgenden einzeln angeführt. Eine bemerkenswerte Eigenschaft der ultravioletten Banden ist der sehr kleine Bereich ihres Dauerzustandes.

#### Zusammenstellung der Temperatureigenschaften der ultravioletten Banden

##### *Calciumsulfidphosphore:*

CaSFe:  $\alpha: \lambda = 465 \mu\mu$ . Diese Bande ist bei — 190° C sehr schwach, nimmt mit steigender Temperatur bis 18° C an Intensität sehr stark zu, bei höheren Temperaturen an Intensität wieder sehr rasch ab, und ist bei 200° C bereits verschwunden.

$\nu_1: \lambda = 399 \mu\mu$ . Die Bande ist von — 50° C bis 70° C vorhanden, sie hat ihre größte Intensität bei 18° C.

$\nu_2: \lambda = 357 \mu\mu$ , Diese beiden Banden haben nur Dauer

$\nu_3: \lambda = 314 \mu\mu$ . bei 18° C, sie sind in der Kälte und bei 100° C verschwunden.

$\nu_4: \lambda = 270 \mu\mu$  ist eine sehr schwache Bande, die von — 50° C bis etwa 70° C nachleuchtet.

CaSZn  $\alpha: \lambda = 469 \mu\mu$ . Die Bande ist bei — 50° C und 18° C mit sehr großer Intensität vorhanden, wird bei höheren Temperaturen schwächer und ist bei 300° C verschwunden.

$\nu_1: \lambda = 400 \mu\mu$ . Die Bande ist bei — 50° C und 18° C sehr intensiv, aber bei 100° C bereits verschwunden.

1) Über den Begriff der Schmalbanden vgl. Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. 23. I. Teil. S. 607. 1928; Phosphoreszenz-Fluoreszenz (P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek).

$\nu_2: \lambda = 356 \mu\mu$ . Die Bande tritt erst bei  $18^\circ \text{C}$  auf und ist bei  $100^\circ \text{C}$  bereits verschwunden.

$\nu_3: \lambda = 317 \mu\mu$ . Die Bande hat Dauerzustand von  $-50^\circ \text{C}$  bis  $18^\circ \text{C}$  und ist bei  $70^\circ \text{C}$  verschwunden.

$\gamma: \lambda = 600 \mu\mu$  ist Hitzebande und tritt erst bei höheren Temperaturen auf, sie besitzt größte Intensität und Dauer bei  $200^\circ \text{C}$ .

CaS<sub>Ag</sub>:  $\alpha: \lambda = 465 \mu\mu$  besitzt größte Dauer und Intensität bei  $18^\circ \text{C}$  und ist bei  $150^\circ \text{C}$  bereits verschwunden; sie ist in der Kälte nicht nachleuchtend.

$\nu_1: \lambda = 403 \mu\mu$  hat nur bei  $18^\circ \text{C}$  Dauer; sie ist eine sehr schwache Bande.

$\nu_2: \lambda = 360 \mu\mu$ . Die Bande ist bei  $-50^\circ \text{C}$  sehr schwach, bei  $18^\circ \text{C}$  am intensivsten und bei  $70^\circ \text{C}$  verschwunden.

$\nu_3: \lambda = 317 \mu\mu$ , Die beiden Banden sind nur bei  $18^\circ \text{C}$

$\nu_4: \lambda = 284 \mu\mu$ . vorhanden, in der Kälte und Hitze verschwunden.

$\gamma: \lambda = 605 \mu\mu$  ist eine Hitzebande; sie tritt besonders gut mit Li-Zusatz und bei sehr hohen Temperaturen auf (über  $250^\circ \text{C}$ ).

CaSSb:  $\nu_1: \lambda = 399 \mu\mu$ , Die Banden haben nur Dauer bei

$\nu_2: \lambda = 360 \mu\mu$ ,  $18^\circ \text{C}$ , sie sind bei  $-50^\circ \text{C}$  und

$\nu_3: \lambda = 320 \mu\mu$ .  $70^\circ \text{C}$  verschwunden.

CaSPb:  $\nu_1: \lambda = 368 \mu\mu$ . Die Bande hat größte Intensität bei

$-50^\circ \text{C}$ , und bleibt zusammen mit der blauen Bande bis gegen  $300^\circ \text{C}$  vorhanden, an Intensität jedoch sehr stark abnehmend. Bei  $-190^\circ \text{C}$  findet eine Auflösung der Bande in zwei Schmalbanden statt.

$\nu_2: \lambda = 328 \mu\mu$  ist sehr schwach und hat nur Dauer bei  $18^\circ \text{C}$ .

CaS<sub>Bi</sub>:  $\nu_1: \lambda = 362 \mu\mu$ , Die beiden Banden sind nur bei  $18^\circ \text{C}$

$\nu_2: \lambda = 321 \mu\mu$ . vorhanden, in der Kälte und Hitze verschwunden.

#### Strontiumsulfidphosphore:

SrS<sub>Fe</sub>:  $\beta: \lambda = 450 \mu\mu$ . Die Bande hat bei  $-50^\circ \text{C}$  bis  $18^\circ \text{C}$  einige Dauer und verschwindet bei Temperaturen über  $100^\circ \text{C}$ .

$\alpha: \lambda = 530 \mu\mu$  hat größte Dauer und Intensität bei  $18^\circ \text{C}$  und bei höheren Temperaturen.

$\nu_1: \lambda = 377 \mu\mu$ . Die Bande ist von  $-50^\circ \text{C}$  bis gegen  $70^\circ \text{C}$  vorhanden, sie ist sehr intensiv bei  $18^\circ \text{C}$ .

$\nu_2: \lambda = 314 \mu\mu$  ist eine sehr schwache Bande, sie hat nur Dauer bei  $18^\circ \text{C}$ .

SrSZn:  $\nu: \lambda = 382 \mu\mu$ . Diese Bande besitzt von  $-50^\circ \text{C}$  bis  $18^\circ \text{C}$  ziemlich starke Intensität, sie ist bei  $100^\circ \text{C}$  schon verschwunden.

SrSAg:  $\nu: \lambda = 378 \mu\mu$ . Diese Bande hat große Intensität bei  $18^\circ \text{C}$ , sie ist in der Kälte bei  $-50^\circ \text{C}$  sehr schwach und in der Hitze bei  $70^\circ \text{C}$  verschwunden.

SrSPb:  $\nu_1: \lambda = 380 \mu\mu$ . Diese Bande besitzt sehr große Intensität bei  $18^\circ \text{C}$ , sie ist bei  $-50^\circ \text{C}$  schwächer und bei  $100^\circ \text{C}$  bereits verschwunden.

$\nu_2: \lambda = 329 \mu\mu$  ist eine sehr schwache Bande und hat nur Dauer bei  $18^\circ \text{C}$ .

SrSBi:  $\nu: \lambda = 377 \mu\mu$ . Diese Bande ist sehr intensiv, sie hat jedoch nur Dauer bei  $18^\circ \text{C}$ , und ist in der Kälte und Hitze verschwunden.

#### IV. Die Erregungsverteilung der ultravioletten Banden

Zur Ermittlung der Erregungsverteilung der ultravioletten Banden wurde das *Verfahren der gekreuzten Spektren von G. G. Stokes*<sup>1)</sup> angewandt: Auf den flächenhaft ausgebreiteten Phosphor wird ein schmales, kontinuierliches Spektrum entworfen und dieses durch ein Spektroskop derart betrachtet, daß es als lineare Lichtquelle an Stelle des Spaltes für das Beobachtungsspektroskop wirkt. Die in vorliegender Arbeit benutzten Apparate für obiges Verfahren seien im einzelnen beschrieben.

Als Lichtquelle zur Erregung wurden Wolframwasserfunknen benutzt, deren Spektrum fast kontinuierlich bis zum kürzesten Quarzultraviolet reicht. Die Anordnung und Betriebsweise dieser Lichtquelle war im großen und ganzen dieselbe, wie sie Herr F. Schmidt<sup>2)</sup> bei seinen Untersuchungen

1) G. G. Stokes, Pogg. Ann. Ergänzungsband 4. S. 177—344. 1854 und 96. S. 522. 1855.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 273ff. 1920; auch Handb. d. Exp.-Phys. 23. I. Teil. S. 67. 1928.

über die Dauererregungsverteilungen der Phosphore benutzt hat. Eine Verbesserung in der Betriebsdauer konnte gegenüber der Anordnung von Hrn. F. Schmidt durch Verwendung von Wolfram<sup>1)</sup> statt Aluminium- oder Magnesiumelektroden erzielt werden. Wolfram zerstäubt während der Funkenentladungen im Wasser viel weniger als Aluminium, wodurch der Abstand der Funkenelektroden bei Benutzung von Wolfram als Elektrodenmaterial viel längere Zeit erhalten bleibt als bei Benutzung von Aluminium. Mit den Wolframelektroden konnte eine Betriebsdauer von drei Stunden ohne irgendwelche Nachstellungen erreicht werden, was bei Aluminium nur ungefähr 10 Minuten möglich war.

Zur Herstellung des reellen Spektralbildes, dem der Phosphor zwecks Erregung ausgesetzt werden mußte, wurde ein großer Ultraviolettspektralapparat nach Lenard<sup>2)</sup> benutzt. Wie stets wurde bei diesem Spektralapparat zur Erzielung großer erregender Lichtstärken die Unterwasserfunkenstrecke an die Stelle des Spaltes gesetzt.<sup>2)</sup> Da bei den Unterwasserfunken das Spektrum entsprechend deren Kürze schmal ausfällt, bietet das Arbeiten ohne Spalt für die Zerlegung der Emission des Phosphors im gekreuzten Spektrum große Vorteile. Der Spektralapparat und der Unterwasserfunken wurden so angeordnet, daß das erregende Spektrum von oben auf den nahezu horizontal liegenden Phosphor fiel.

Letzterer befand sich feingepulvert, mit ebengedrückter Oberfläche in einem Aluminiumschiffchen, welches auf einem Tischchen ruhte, das in seiner Neigung horizontal verstellbar war. Durch diese Stellvorrichtung konnte das erregende Spektrum in allen seinen Teilen auf die Phosphorfläche scharf eingestellt werden. Neben dem Aluminiumschiffchen befand sich eine Millimeterskala, die zur Feststellung der Wellenlängen der Erregungsstellen diente. Auf das auf dem Phosphor liegende schmale Spektralbild des Unterwasserfunkens wurde der schon in Abschnitt II genannte Quarzspektralapparat mit Lichtbildeinrichtung derart eingestellt, daß das Spektralbild an die Stelle seines Spaltes kam, wie es die Methode der ge-

1) Diese Elektroden wurden von der Firma Osram, Berlin, zur Verfügung gestellt, wofür ihr auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31, S. 643, 1910 und Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys.; P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz-Fluoreszenz, I. Teil, 23, S. 69, 1928.

kreuzten Spektren verlangt. Um von der Phosphorfläche reflektiertes falsches Licht vom Beobachtungsspektrographen fernzuhalten, wurde der Phosphor mit einem matten schwarzen Papierstreifen bedeckt, der einen der Breite und Länge des Erregungsspektrums angepaßten Spalt besaß. Das erregende kontinuierliche Spektrum konnte über die Phosphorfläche verschoben werden, so daß jeder beliebige Bereich derselben zur Beobachtung gelangen konnte.

Auf der lichtempfindlichen Platte des Quarzspektrographen bildeten sich nach einer längeren Erregung des Phosphors die Dauererregungsstellen seiner Banden in der Richtung des Spektrographenspaltes ab und zwar nebeneinander gemäß der Wellenlänge der einzelnen Bandenörter. Um die Wellenlänge der einzelnen Dauererregungsstellen festzulegen und gleichzeitig die Dauererregungsverteilungen der verschiedenen auftretenden Banden voneinander trennen zu können, war es nötig, die Erstreckung der beiden zueinander senkrechten Spektren in Wellenlängen anzugeben. Zu diesem Zwecke waren in das Tischchen, das den zu untersuchenden Phosphor trug, neben der Millimeterskala zwei feine Löcher in einem Abstande voneinander gebohrt, der so groß war wie das zur Beobachtung bestimmte Spektralgebiet. Beide Löcher wurden von einer unter dem Tischchen angebrachten Quecksilberbogenlampe beleuchtet. Vor jeder Aufnahme der Erregungsverteilung wurde das Aluminiumschiffchen mit dem Phosphor entfernt und eine kurze Zeit lang das von den beiden Löchern ausgehende Licht des Quecksilberbogens auf die Platte des Spektrographen wirken gelassen. Die Bilder dieser beiden kleinen Löcher zeichneten sich auf der Platte als kleine Punkte ab und zwar, da die Entfernung dieser gerade den in die Kamera fallenden Bereich ausmachte, an den Rändern der Platte. Der Abstand dieser beiden Punkte gewährleistete eine genaue Festlegung des in Wellenlängen bekannten Spektralbereiches auf der Platte und somit die Ausmessung der einzelnen *d*-Stellen. In der senkrechten Richtung dazu bildeten sich die einzelnen Punkte der beiden Löcher entsprechend den Wellenlängen der Quecksilberlinien ab, wodurch die Identifizierung der einzelnen Banden der Phosphore gesichert war.

Der Bereich in Wellenlängen, welcher für eine Aufnahme in Frage kam, war durch die Öffnung des Kollimatorrohres

des Spektrographen beschränkt und betrug etwa  $100 \mu\mu$ . Daher wurden die Aufnahmen in zwei Bereichen gemacht; bei dem ersten reichte der Spektralbezirk des erregenden Lichtes von  $\lambda = 400 \mu\mu$  bis  $\lambda = 300 \mu\mu$ , bei dem zweiten von  $\lambda = 300 \mu\mu$  bis etwa  $220 \mu\mu$ .

Die Eichung des Spektrums erfolgte mittels der Luftlinien des Aluminium- und Magnesiumfunkens und zwar derart, daß diese in  $\mu\mu$  genau bekannten Linien auf einen an Stelle des Phosphors befindlichen Bariumplatincyanürschirm durch Fluoreszenzwirkung sichtbar gemacht wurden, und somit ihre Lage durch die neben dem Phosphor angebrachte Skala genau festgelegt werden konnte. Durch graphische Auftragung dieser Werte erhält man eine Kurve, die die zu jedem Skalenwert zugehörige Wellenlänge direkt abzulesen erlaubt. Eine Eichung mit dem Wolframluftfunkens war nicht möglich, da Wolfram in diesem Spektralbereich durch seine sehr zahlreichen Linien ein schon fast kontinuierliches Spektrum liefert und außerdem diese Linien sehr geringe Intensitätsunterschiede besitzen. Da der Unterwasserfunke fest in die Versuchsanordnung eingebaut war, konnte eine Auswechselung der Elektroden ohne Gefahr einer Verschiebung erfolgen, was durch zahlreiche Kontrollversuche nachgeprüft wurde. Die Eichung erfolgte zu Beginn einer Aufnahmeserie und wurde zwischendurch wiederholt nachgeprüft.

Da nun, wie anderen Ortes bereits erwähnt (vgl. Abschnitt II), das Nachleuchten der ultravioletten Banden von sehr kurzer Dauer ist, mußte in möglichst kurzer Zeit nach Erregung die Aufnahme erfolgen. Jedoch würde eine einmalige Aufnahme noch nicht zum Ziele führen, da auch die Intensität dieser Banden sehr gering ist. Daher mußte eine Summierung der Abbildungen der Erregungsmaxima auf ein und dieselbe Platte erfolgen. Also war auch hier phosphoroskopische Aufnahme notwendig. Zu diesem Zwecke wurde die in Fig. 4 abgebildete Sektoren Scheibe verwandt, deren Konstruktion aus der Figur klar hervorgeht. Diese Scheibe war zwischen der

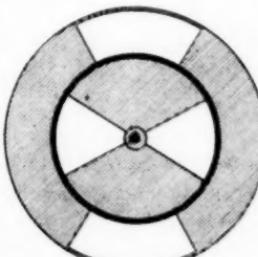


Fig. 4

Phosphorschicht und dem Kollimatorrohr, in einem Abstand von 2 mm von letzterem angebracht, derart, daß die innere Hälfte der Scheibe zum Öffnen und Schließen der Kamera diente, während die äußere Hälfte den gleichen Zweck für das erregende Licht hatte. Der Abstand der inneren und äußeren Öffnungen war nun so gewählt, daß die Kamera sich erst öffnete, wenn die Erregung vollkommen abgeschlossen war und umgekehrt. Außerdem war zwischen den inneren und äußeren Öffnungen noch ein Ring von 3 mm Höhe aufgelöst, um reflektiertes falsches Licht vom Spektrographen fernzuhalten. Die Scheibe wurde von einem Motor getrieben und rotierte mit einer Geschwindigkeit von 2 Umdrehungen in der Sekunde; somit erfolgten in einer Sekunde viermalige Erregung und viermalige Aufnahme. Die Gesamtdauer der Erregungsverteilungsfestlegung betrug zwei Stunden.

Die mit dieser Anordnung erhaltenen Aufnahmen hatten das in Fig. 5 gezeigte Aussehen. In der Längsrichtung der Platten bildeten sich die Erregungsverteilungen der einzelnen Banden entsprechend ihren Wellenlängen nebeneinander ab, und dazu senkrecht die einzelnen *d*-Stellen dieser Banden, begrenzt durch die zur Eichung dienenden Punkte des Quecksilberbogens.

Die Versuchsanordnung, wie sie zur Untersuchung der Erregungsverteilung der ultravioletten Banden angewandt wurde, ist schematisch in Fig. 6 wiedergegeben. Der Wolframwasserfunke wurde von einem großen, für sehr hohe Primärströmen geeigneten Induktor *I*, der nach Angaben von Hrn. P. Lenard gebaut war<sup>1)</sup>, gespeist. Im Primärstromkreis betrug die Stromstärke 27 Weber, die von einer 180-Voltbatterie geliefert wurde. Als Unterbrecher dienten zwei parallel geschaltete Simon-Unterbrecher, die sehr gut und gleichmäßig arbeiteten. *R* ist ein regulierbarer Widerstand, *Wb* ein Strommesser. Im Sekundärstromkreis lag in Serienschaltung mit dem Wolframwasserfunken *Wf* eine Luftpunkentstrecke *Lf*, die für ein gleichmäßiges Arbeiten des Unterwasserfunkens unbedingt erforder-

1) P. Lenard u. C. Ramsauer, Sitzungsber. d. Heidelberger Akademie 1910. I. Teil. S. 5.

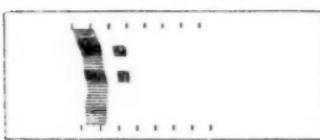


Fig. 5

lich ist<sup>1)</sup>), und eine große Kapazität, bestehend aus zwei großen Leidener Flaschen. Um die in der Primärspule sehr schädlich wirkende Wärme möglichst einflußlos auf den Induktor zu machen, wurde durch 8 Rillen, die sich an dem Rande des Eisenkerns befanden, ein sehr starker Luftstrom hindurchgeblasen; trotzdem war es nötig, nach etwa einstündigem

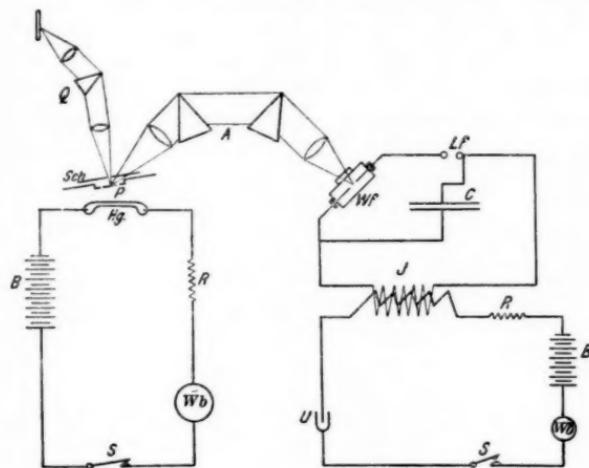


Fig. 6

Betrieb eine kurze Pause einzulegen, um eine Beschädigung des Induktors zu vermeiden. Das vom Unterwasserfunken ausgehende Licht durchsetzte nun den Quarzspektralapparat *A* und gelangte spektral zerlegt auf die Phosphorschicht *P*. *Q* ist der bereits genannte Quarzspektrograph. *Sch* ist die rotierende Sektorenscheibe. *Hg* ist die zur Eichung dienende Quecksilberlampe mit ihrer ganzen Betriebsanordnung, *Wb*: Strommesser, *B*: Batterie, *R*: Widerstand usw.

Die mit dieser Versuchsanordnung angestellten Untersuchungen hatten für die ultravioletten Banden nur bei CaSPb Erfolg, und zwar zeigte sich bei allen Aufnahmen das überraschende Ergebnis, daß die Erregungsverteilung der ersten ultravioletten Bande mit derjenigen der sichtbaren blauen

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 63. S. 274. 1920.

$\beta$ -Bande vollkommen übereinstimmt. Die in dem vorangehenden Abschmitte III für diese beiden Banden gefundenen gemeinsamen Temperatureigenschaften und die Ergebnisse der Erregungsverteilungsmessungen liefern zwei wichtige Stützen für den schon anderen Orts angedeuteten Satz, daß die sichtbare blaue  $\beta$ - und die erste ultraviolette Bande von CaSPb-Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes sind.

Bei allen übrigen untersuchten Phosphoren konnte trotz zahlreicher Versuche eine Erregungsverteilung der ultravioletten Banden nicht gefunden werden. Alle versuchten Variationen der Aufnahmebedingungen, so z. B. der Belichtungszeit bis zu 6 Stunden, blieben ohne Erfolg. Hieraus kann geschlossen werden, daß die Erregungsverteilung der ultravioletten Banden im äußersten Ultraviolett liegt, unterhalb derjenigen Wellenlänge, bis zu der das kontinuierliche Spektrum des Unterwasserfunkens reicht. Diese Vermutung tauchte bereits bei den Temperaturuntersuchungen auf, hier wirkte eine Quarzschicht von 5 mm Dicke bereits absorbierend auf das erregende Licht.

Um jedoch über die langwellige Grenze der Dauererregungsverteilung der ultravioletten Banden Aussagen machen zu können, wurde noch eine Reihe von Untersuchungen mit verschiedenen Metallen als Elektroden angeschlossen. Hierfür wurden Aluminium, Magnesium und Zink verwandt.

Der diesen Untersuchungen zugrunde liegende Gedanke bestand darin, daß durch Variationen der erregenden Wellenlängen die langwellige Grenze der Erregungsverteilung festgelegt werden konnte. Hierfür eigneten sich die genannten Metalle sehr gut, deren Linien nach Wellenlängen in Tab. 2 bereits angegeben sind. Magnesium und Zink unterscheiden sich in der Hauptsache nur durch die verschiedenen Lagen der einzelnen Linien, während Aluminium sich außerdem noch durch eine sehr intensive Linie bei  $\lambda = 237 \mu\mu$  gegenüber den beiden anderen Metallen auszeichnet. Und in der Tat war es gerade diese Linie, welche über die langwellige Grenze der Erregungsverteilung Aussagen zu machen erlaubte. Sodann wurde noch durch Einschalten von verschiedenen Filtern zwischen Funken und Phosphor das Gebiet der erregenden Wellenlängen weiter eingeengt. Die Filter waren:

1. Die bei allen Aufnahmen verwandte 1 mm dicke planparallele Quarzplatte;
2. eine Kombination von verschiedenen planparallelen Quarzplatten von etwa 5 mm Dicke;
3. eine planparallele Glasplatte von 1 mm Dicke.

Filter Nr. 1 ließ alles erregende Licht gut durch. Nr. 2 nahm die schwachen Linien unterhalb  $\lambda = 250 \mu\mu$  weg und ließ nur die Linie des Aluminiums bei  $\lambda = 237 \mu\mu$  geschwächt noch durch. Nr. 3 nahm alles Licht unter  $290 \mu\mu$  weg. Im übrigen war die Versuchsanordnung die gleiche wie sie bei den Untersuchungen der Bandenemissionen (Abschnitt II) verwandt wurde.

Bei diesen Untersuchungen ergaben sich nun folgende Resultate:

Bei Erregung durch das Filter Nr. 1 waren sämtliche ultravioletten Banden sehr gut ausgeprägt und zwar bei allen Phosphoren und allen drei Metallen als Elektroden.

Bei Erregung durch das Filter Nr. 2 wurde bei Verwendung von Magnesium und Zink als Elektroden nur die erste ultraviolette Bande noch erregt, während Aluminium allein auch noch die übrigen ultravioletten Banden erregte.

Bei Erregung durch das Filter Nr. 3 waren sämtliche ultravioletten Banden verschwunden.

Aus diesen Ergebnissen lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen: Die langwellige Grenze für die Erregung der ersten ultravioletten Bande der Erdalkalisulfidphosphore liegt unterhalb  $\lambda = 290 \mu\mu$ , die der übrigen ultravioletten Banden unterhalb  $\lambda = 250 \mu\mu$  und zwar dürfte für letztere die Grenze etwa  $\lambda = 237 \mu\mu$  sein. Auf Grund dieser Ergebnisse ist es einleuchtend, daß die Untersuchungen der Dauererregungsverteilungen keine positiven Ergebnisse erbrachten, da die Intensität des erregenden Wolframwasserfunkens bei  $\lambda = 250 \mu\mu$  bereits sehr gering ist und durch die Quarzprismen und Linsen sehr stark geschwächt wird.

An diese Untersuchungen wurden die der Erregungsverteilungen der neu aufgefundenen sichtbaren Banden angeschlossen. Die dazu verwandte Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den Untersuchungen der ultravioletten Banden, nur daß

die Ausmessung der einzelnen Dauererregungsstellen durch direkte okulare Beobachtung erfolgte. Zur Bestimmung der Wellenlängen diente die neben dem Aluminiumschiffchen angebrachte Skala. Zur Trennung verschiedener Banden ein und desselben Phosphors wurden, soweit diese nicht durch die verschiedenen Temperaturlagen dieser einzelnen Banden erreicht werden konnte, den Bandenlagen entsprechende Farbfilter verwandt. Hierdurch gelang es, die Erregungsverteilung der sichtbaren Banden festzulegen. Die Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

Phosphor	Dauererregungsstellen				
	$d_1$	$d_2$	$d_3$	$d_4$	$d_5$
CaSFe	396 $\mu\mu$	354 $\mu\mu$	310 $\mu\mu$	264 $\mu\mu$	—
CaSZn	399	350	319	273	252 $\mu\mu$
CaSZn	406	349	292	—	—
CaSAg	400	338	298	266	—
SrSFe	392	329	280	—	—

In welche Bandenarten<sup>1)</sup> diese Banden einzurichten sind, kann erst dann entschieden werden, wenn die Dielektrizitätskonstanten der betreffenden Phosphore gemessen sind.

Bei den CaSAg-Phosphoren zeigt sich bei sehr hohen Temperaturen eine rotgelbe Bande, doch ist deren Intensität so gering und die Hauptbande noch so stark bei hohen Temperaturen vorherrschend, daß eine Erregungsverteilung für diese Bande nicht festgelegt werden konnte. Hierzu ist zu bemerken, daß die CaSAg-Phosphore auf gute ultraviolette Phosphoreszenz präpariert wurden, so daß für diese rotgelbe Bande sicher andere Herstellungsbedingungen gelten.

#### V. Zusammenfassende Bemerkungen über die in den Abschnitten I—IV erhaltenen Ergebnisse

Um einen Überblick über die gesamten Bandenemissionen eines bestimmten Erdalkalisulfidphosphors zu geben, sind in der folgenden Tab. 9 alle bisher von den verschiedensten Beob-

1) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **83**, S. 216. 1927.

Tabelle 9

Zusammenstellung aller Emissionsbanden der in dieser Arbeit untersuchten Phosphore

Phosphor	Banden	Maximum $\mu\mu$	Beobachter
CaSFe	$\alpha$	465	O. Schellenberg 1928
	$\nu_1$	400	"
	$\nu_2$	359	"
	$\nu_3$	316	"
	$\nu_4$	270	"
CaSCu	$\alpha$ {	(590)	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\alpha_1$	515	"
	$\alpha_2$	610	"
	$\gamma$	470 (468)	(K. Steinbacher 1927 <sup>2)</sup> O. Schellenberg 1928 <sup>3)</sup>
	$\beta$ {	440	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\beta_1$	430 (403)	" (O. Schellenberg 1928)
	$\beta_2$		O. Schellenberg 1928
	$\beta_3$		
CaSZn	$\alpha$	467	O. Schellenberg 1928
	$\gamma_1$	600	"
	$\nu_1$	400	"
	$\nu_2$	356	"
	$\nu_3$	317	"
CaSAg	$\alpha$	465	O. Schellenberg 1928
	$\nu_1$	403	"
	$\nu_2$	360	W. E. Pauli 1911 <sup>4)</sup>
	$\nu_3$	317	O. Schellenberg 1928
	$\nu_4$	284	"
CaSSb	$\gamma$	ca. 590	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\alpha$	540	"
	$\delta$	515	"
	$\beta$	460	"
	$\nu_1$	399	O. Schellenberg 1928
	$\nu_2$	368	W. E. Pauli 1911 <sup>4)</sup>
	$\nu_3$	328	O. Schellenberg 1928
CaSPb	$\gamma$	ca. 595	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\alpha$ {	553	"
	$\alpha_1$	531	"
	$\alpha_2$	ca. 470	"
	$\beta$ {	420	"
	$\beta_1$	368	O. Schellenberg 1928
	$\beta_2$		
	$\beta_3$		
	$\nu_1$	328	"

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15, S. 225, 425, 633. 1904.

2) K. Steinbacher, Dissertation. Heidelberg 1927, a. a. O.

3) Die in Klammer angegebenen Werte sind von den in Klammer genannten Beobachtern gefunden worden.

4) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. 34, S. 739. 1911.

Tabelle 9 (Fortsetzung)

Phosphor	Banden	Maximum $\mu\mu$	Beobachter
CaSbI	$\gamma$	595	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\beta$	528	"
	$\alpha_1$	470 (468)	(P. Borissow 1913 <sup>2)</sup> , O. Schellenberg 1928)
	$\alpha$	450	P. Lenard u. V. Klatt 1904
	$\alpha_2$	443 (404)	(O. Schellenberg 1928)
	$\nu_1$	362	W. E. Pauli 1911 <sup>3)</sup>
	$\nu_2$	321	O. Schellenberg 1928
	$\alpha$	530	O. Schellenberg 1928
	$\beta$	450	"
	$\nu_1$	382	"
SrSFe	$\nu_2$	314	"
	$\alpha$	550	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\delta$	495	"
	$\beta$	420	"
SrSZn	$\nu$	381	W. E. Pauli 1911 <sup>3)</sup>
	$\alpha$	620	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\alpha_1$	550	"
	$\beta$	420	"
	$\nu$	376	W. E. Pauli 1911 <sup>3)</sup>
SrSAg	$\alpha$	540	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\beta$	470	"
	$\beta_1$	440	"
	$\beta_2$	410	"
	$\nu_1$	380	W. E. Pauli 1911 <sup>3)</sup>
	$\nu_2$	329	O. Schellenberg 1928
	$\alpha$	630	P. Lenard u. V. Klatt 1904 <sup>1)</sup>
	$\beta$	535	"
	$\alpha_1$	ca. 575	"
	$\alpha_2$	520	"
SrSPb	$\alpha_3$	470	"
	$\nu$	377 (395)	O. Schellenberg 1928 (W. E. Pauli 1911)
	$\alpha$	575	"
	$\beta$	520	"
SrSbI	$\alpha_1$	470	"
	$\alpha_2$	470	"
	$\alpha_3$	470	"
	$\nu$	377 (395)	O. Schellenberg 1928 (W. E. Pauli 1911)
	$\alpha$	575	"
	$\beta$	520	"
	$\gamma$	630	"

achtern gefundenen Banden der in dieser Untersuchung benutzten Erdalkalisulfidphosphore zusammen mit den neu gefundenen sichtbaren und ultravioletten Banden in ihren spektralen Lagen im Gebiete von  $\lambda = 700 \mu\mu$  bis  $200 \mu\mu$

- 1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. **15**, S. 225, 425, 633. 1904.
- 2) P. Borissow, Ann. d. Phys. **42**, S. 1332. 1913.
- 3) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**, S. 739. 1911.

eingetragen; wo eine Zerlegung der Gesamtbande in Teilbanden gefunden, sind die Teilbanden in der Tabelle mit angeführt.

Überraschend beim Anblick der Tabelle ist die große Zahl der Phosphoreszenzbanden eines jeden Phosphors. Das Auftreten der verschiedenen Banden bei einem Phosphor erklärt Hr. P. Lenard<sup>1)</sup> durch die verschiedene Valenzzahl, mit der das wirksame Schwermetallatom in den Zentren an das Gattungssatom gebunden ist, eine Erklärung, die durch Untersuchung der Dauererregungsverteilungen<sup>2)</sup> und des magnetischen Verhaltens der Phosphore wesentlich gestützt wird.<sup>3)</sup> Hiernach ist die für einen Phosphor auftretende Höchstzahl an Banden zu 4 gegeben. Nun ersieht man aber aus Tab. 9, daß diese Zahl durch Auffindung der ultravioletten Banden bei den meisten Phosphoren überschritten ist. Hierfür können verschiedene Annahmen gemacht werden. Einmal wäre es möglich, daß die Bindung der Schwermetallatome an die Zentrenmolekülkette unter Zwischenschaltung eines oder mehrerer Gattungssatome mit verschiedener Valenzbetätigung<sup>4)</sup> erfolgt, wodurch die Anzahl möglicher Banden und Zentren groß wird. Sodann wäre es möglich, daß die zahlreichen einzelnen Banden durch weitere Untersuchungen sich als Teilbanden eines gemeinsamen Bandenkomplexes ergeben und zwar so, daß die einzelnen ultravioletten Banden teilweise zu einem sichtbaren Bandenkomplex gehören, wie dies bei CaSPb bereits nachgewiesen werden konnte, teilweise für sich einen neuen Komplex bilden. Für diese zweite Anschauung erhält man einen guten Aufschluß bei Betrachtung der Temperatureigenschaften der einzelnen Banden, denn gleiche Temperaturlagen lassen darauf schließen, daß die Banden von demselben Zentrum emittiert werden. Natürlich würde Übereinstimmung in den Dauererregungsverteilungen diese Schlüsse aus den Temperatureigenschaften noch besser stützen. Über die Erregungsverteilungen ist jedoch bis jetzt noch nichts Näheres auszusagen, dagegen finden sich bei Betrachtung der Temperaturlagen sehr bemerkenswerte Übereinstimmungen, die zu einigen hier in folgendem gemachten An-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**, S. 668. 1910.

2) F. Schmidt, Ann. d. Phys. **83**, S. 213. 1927.

3) E. Rupp, Ann. d. Phys. **78**, S. 548. 1925.

4) P. Lenard, „Ausleuchtung und Tilgung III“. Heidelberg 1918.  
S. 75 (Winter).

nahmen berechtigen. Zur Veranschaulichung der Ähnlichkeit in dem Temperaturverhalten der einzelnen ultravioletten Banden dient die folgende Tab. 10. In ihr sind für die einzelnen ultravioletten Banden die obere Temperaturgrenze und die mutmaßliche untere Temperaturgrenze ihres Dauerzustandes eingetragen.

Tabelle 10

Phosphor	Banden			
	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_3$	$\nu_4$
CaSFe	a: 70	100	100	70
	b: -50	18	18	-50
CaSZn	a: 100	100	70	-
	b: -50	18	-50	-
CaSAg	a: 70	70	70	70
	b: -50	18	18	18
CaSSb	a: 70	70	70	-
	b: 18	18	18	-
CaSPb	a: 100	-	-	-
	b: 18	-	-	-
CaSBi	a: 70	70	-	-
	b: 18	18	-	-
SrSFe	a: 70	70	-	-
	b: -50	18	-	-
SrSPb	a: 100	70	-	-
	b: -50	18	-	-

a: Beginn des oberen Momentenzustandes.

b: Tiefste Temperatur, bei der die ultravioletten Banden im Nachleuchten eben noch vorhanden sind.

Die Zahlen geben die Temperatur in  $^{\circ}\text{C}$  an.

Man ersieht aus dieser Tabelle sofort, daß die verschiedenen ultravioletten Banden gruppenweise in der Temperaturlage ihres Dauerzustandes Übereinstimmungen aufweisen.

So wäre möglich, daß bei den CaSFe-Phosphoren zwei Bandenkomplexe anzunehmen sind, zu deren einem die erste und vierte ultraviolette Bande, zu deren anderem die zweite und dritte ultraviolette Bande gehören. Bei den CaSZn-Phosphoren könnte man wiederum zwei Komplexe unterscheiden, einer von ihnen wäre die erste ultraviolette Bande, zum zweiten Komplex gehören die zweite und dritte ultraviolette Bande. Bei den beiden Banden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  dieses Phosphors zeigten sich Schwankungen der Intensitäten, die stark abhängig von der jeweiligen Temperatur des Phosphors waren, und zwar derart,

daß die  $\nu_2$ -Bande bei hohen Temperaturen intensiver als  $\nu_3$ , während hingegen bei tiefen Temperaturen  $\nu_3$  intensiver war als  $\nu_2$ . Bei 18° C sind beide Banden ziemlich gleich intensiv, so daß keine Intensitätsunterschiede festgestellt werden konnten. Diese Erscheinung der relativen Intensitätsänderung der einzelnen Teilbanden im Abhängigkeit von der Temperatur findet sich auch sonst bei vielen Phosphoren.<sup>1)</sup> Auch die ultravioletten Banden der CaS<sub>2</sub>Ag-Phosphore sind wiederum in zwei Komplexe zu teilen; den ersten würde die erste ultraviolette Bande bilden und den zweiten die übrigen  $\nu$ -Banden.

Bei den CaSSb käme ein Komplex für alle drei  $\nu$ -Banden in Frage, ebenso für die beiden ultravioletten Banden von CaS<sub>2</sub>Bi. Bei CaSSb könnte vielleicht auch im sichtbaren Gebiet die  $\alpha$ - und  $\delta$ -Bande einen Bandenkomplex bilden, wodurch auch hier die Höchstzahl 4 nicht überschritten wäre.

Bei den CaSPb-Phosphoren hat sich schon erwiesen, daß die erste ultraviolette Bande zu dem Bandenkomplex der blauen  $\beta$ -Bande gehört, es käme also für die zweite ultraviolette Bande ein weiterer Komplex in Frage.

Bei den SrSFe- und SrSPb-Phosphoren muß man für beide ultravioletten Banden verschiedene Komplexe annehmen, ebenso für die einzelnen anderen ultravioletten Banden der SrS-Phosphore.

Diese Zusammenghörigkeit ultravioletter Banden muß durch weitere Untersuchungen, besonders der Dauererregungsverteilungen, gestützt werden und, wenn sie sich als richtig erweist, würde sie die Anschauung, daß die Höchstzahl der Banden eines Phosphors die Zahl 4 nicht übersteigt, bestätigen.

Ein bemerkenswertes Ergebnis des Abschnittes über die Herstellung der Phosphore mit ultravioletten Banden ist die sehr geringe Metallmenge, die zur Hervorbringung guter ultravioletter Emissionen erforderlich ist. Nach den Vorstellungen Hrn. P. Lenards<sup>2)</sup> über die Emissionszentren der Phosphore

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 1904. Tabelle 3 und S. 454; Wien-Harms, Handb. d. Exp.-Phys. 23. P. Lenard, F. Schmidt, R. Tomaschek, Phosphoreszenz und Fluoreszenz I. Teil. 1928.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 31. S. 667. 1910.

bilden sich in der Regel bei unternormalen Phosphoren nur jeweils die Zentren aus, die die Hauptbande des Phosphors emittieren. Erst bei Zugabe von größeren Metallmengen werden auch die Zentren ausgebildet, die den verschiedenen anderen Banden eines Phosphors zugehören. Der Aufbau eines Zentrums ist durch die Molekularformel  $\text{Ca}_m \text{S}_n \text{M}_z$  ( $M$ -Metall) wiedergegeben, worin  $m$  und  $n$  voneinander nur sehr wenig verschieden, aber sehr groß sein können, während  $z$  nur 1 oder 2 beträgt. Für die Hauptbanden kämen also Zentren mit nur einem Metallatom in Frage. Da die ultravioletten Banden noch weniger Metall benötigen als die Hauptbanden, muß man auch für sie nur ein Metallatom im Zentrum annehmen, allerdings in anderer Bindung als bei den Hauptbanden. Daß die ultravioletten Banden bei größeren Metallmengen verschwinden, liegt jedenfalls darin begründet, daß bei viel Metall im Phosphor eine Menge unverarbeiteter Metallatome im Füllmaterial vorhanden ist, die das die ultravioletten Banden erregende kurzwellige Licht absorbieren und so das Erscheinen der Banden verhindern. Die Zentren der ultravioletten Banden sind also auch bei größeren Metallmengen im Phosphor vorhanden, werden aber nicht zur Lichtemission erregt.

Die stets beobachtete kurze Dauer und die äußerst kurzwellige Erregungsverteilung der ultravioletten Banden macht wahrscheinlich, daß sie in der Hauptsache durch den Ultraviolettprozeß<sup>1)</sup>, der auch bei den sichtbaren Banden nur kurzdauerndes Nachleuchten hervorruft, erregt werden. Dafür spricht auch die schon von Hrn. W. E. Pauli<sup>2)</sup> gefundene bessere Erregbarkeit der ultravioletten Banden durch Kathodenstrahlen<sup>3)</sup> als durch Licht.

Eine wichtige Frage, die bei den vorliegenden Untersuchungen aufgetreten ist, ist die, ob die zahlreichen ultravioletten Banden überhaupt dem zugesetzten Metalle zugehören oder ob sie etwa dem Füllmaterial zuzurechnen sind. Diese Frage kann hier eindeutig beantwortet werden. Durch Versuche bei der Herstellung der Phosphore hat sich nämlich ergeben, daß metallfreie Präparate keine ultravioletten Banden

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. **31**, S. 646. 1910.

2) W. E. Pauli, Ann. d. Phys. **34**, S. 753. 1911.

3) Über Zusammenhänge zwischen UV-Prozeß und Erregung durch Kathodenstrahlen, vgl. R. Stadler, Ann. d. Phys. **80**, S. 749. 1926.

besitzen. Wohl findet man eine schwache ultraviolette Bande bei metallfreiem Phosphor, aber diese Bande muß den Eisenverunreinigungen zugeschrieben werden; denn sonst dürfte sie nicht verschwinden, wenn geringste Mengen Kupfer hinzugefügt werden, welches bekanntlich keine ultraviolette Emission besitzt. Es sind also auch für die ultravioletten Banden geringe Mengen eines Schwermetalles erforderlich. Auch zeigen die einzelnen ultravioletten Banden der verschiedenen Schwermetalle in Phosphoren gleicher Zusammensetzung unter sich Verschiedenheiten in ihren spektralen Lagen und ihren Temperatureigenschaften; sie müssen also vom Metall und nicht vom Füllmaterial emittiert werden.

Schließlich sei noch die Beeinflussung des Abklingens der sichtbaren Phosphoreszenzbanden durch gleichzeitiges Vorhandensein ultravioletter Banden besprochen. Die ultravioletten Banden sind zusammen mit den sichtbaren vorhanden, wenn der Phosphor vor der Abklingungsmessung mit dem vollen Lichte einer Quecksilber- oder Eisenbogenlampe ohne Benutzung von Glasmedien zwischen Lampe und Phosphor erregt wurde. Die Beeinflussung des Abklingens der sichtbaren Banden durch ultraviolette Banden kann von verschiedener Art sein. Einmal können bei der Abklingungsmessung die ultravioletten Banden mit den sichtbaren Banden auf die lichtelektrische Zelle wirken, wenn nicht durch genau abgepaßte Filter die zu messende sichtbare Bande spektral ausgeblendet wird. Es wird in diesem Falle die Summe der Abklingungen der sichtbaren und ultravioletten Banden gemessen, jedoch nur in den ersten Zeiten kurz nach der Erregung, da die ultravioletten Banden allgemein nur von kurzer Dauer sind. Sodann können die ultravioletten Banden auf die sichtbaren Banden erregend wirken. Dadurch wird die Abklingung der sichtbaren Banden verlangsamt. Diese Beeinflussung wird am stärksten sein, wenn die spektralen Lagen der ultravioletten Banden mit denen der Dauererregungsstellen der sichtbaren Banden übereinstimmen. Auch hier ist die Beeinflussung wegen der kurzen Dauer der ultravioletten Banden nur kurze Zeit nach Schluß der Erregung zu erwarten. Schließlich können die ultravioletten Banden noch tilgend auf die sichtbaren Banden wirken, da die Tilgungsverteilungen der sichtbaren Banden im Ultraviolett sehr stark ansteigen.

**Zusammenfassung**

In vorliegender Arbeit sind die ultravioletten Emissionen der Erdalkalisulfidphosphore eingehend untersucht worden und dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I. Es wurden die Herstellungsbedingungen der Erdalkalisulfidphosphore mit ultravioletten Banden untersucht und dabei gefunden, daß für gute ultraviolette Emissionen nur ganz geringe Metallmengen verwandt werden dürfen. Bei großem Metallgehalt können sich ihre Zentren wohl ausbilden, werden aber durch Absorption des erregenden Lichtes nicht erregt (Abschnitt I und V).

II. Die Phosphoreszenzfähigkeit (Abschnitt I) des Eisens im Calcium- und Strontiumsulfid wird nachgewiesen, die des Zinks im Calciumsulfid eingehend untersucht.

III. Auch bei den im sichtbaren Spektralgebiet als gut wirksam bekannten Metallen wird gute ultraviolette Emission aufgefunden in Übereinstimmung mit Hrn. W. E. Pauli (Abschnitt II).

IV. Analog der bekannten Verschiebung der sichtbaren Phosphoreszenzbanden nach längeren Wellen hin beim Übergang vom Calcium- zu Strontium- zu Bariumsulfid konnte dasselbe für die ultravioletten Banden gefunden werden (Abschnitt II).

V. Die Temperaturlagen der neu gefundenen ultravioletten Banden wurden festgelegt (Abschnitt III).

VI. Die ultraviolette Bande  $\lambda = 368 \mu\mu$  des CaSPb-Phosphors ergab sich als Teilbande der bekannten blauen  $\beta$ -Bande (Abschnitt III und IV).

VII. An dieser Bande wird zum ersten Male bei einem Calciumsulfidphosphor die Zerlegung in Schmalbanden oder Linien bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs aufgefunden (Abschnitt III).

VIII. Die langwelligen Grenzen der Dauererregungsverteilung der ultravioletten Banden konnten ermittelt werden. Es ergab sich allgemein für die erste ultraviolette Bande etwa  $280 \mu\mu$  als Grenze, für die übrigen  $237 \mu\mu$  (Abschnitt IV).

IX. Die spektrale Lage, die Temperatureigenschaften, und Erregungsverteilungen der *neu aufgefundenen sichtbaren* Banden wurden festgelegt (Abschnitt II—IV).

Diese Arbeit wurde im Radiologischen Institut der Universität Heidelberg auf Anregung und unter Leitung von Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Hrn. Geheimrat Professor Dr. P. Lenard und Hrn. Prof. Dr. F. Schmidt spreche ich meinen herzlichsten Dank aus für die große Anteilnahme und fördernden Ratschläge, die sie dieser Arbeit angedeihen ließen.

(Eingegangen am 8. August 1928.)

---

**5. Nachtrag zu unserer Arbeit:  
Über Dielektrizitätskonstanten von Elektrolyt-  
lösungen<sup>1)</sup>;  
von H. Hellmann und H. Zahn**

---

Hr. Giebe<sup>2)</sup> war so freundlich, uns darauf aufmerksam zu machen, daß der Einfluß des „Nullausschlages“ — den wir als Dissonanzausschlag bezeichnet und zur Erklärung der Diskrepanz zwischen unseren Messungen und denen der Herren Walden, Ulich und Werner herangezogen haben — auf den Verlauf der Resonanzkurve schon früher untersucht worden ist, was uns leider entgangen war. Die dort angegebenen Mittel zur Beseitigung des Nullausschlages weichen von dem von uns benutzten Verfahren ab und sind vielleicht vielseitiger anzuwenden. Jedenfalls geht auch aus diesen Arbeiten zwingend hervor, daß nur bei Vermeidung der Nullausschlagsstörungen einwandfreie Messungen — in dem hier interessierenden Falle der Dielektrizitätskonstante — nach der Resonanzmethode möglich sind.

Kiel, September 1928.

---

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. 86. S. 687. 1928.

2) E. Giebe u. E. Alberti, Jahrb. d. drahtl. Telegraphie u. Telephonie 16. S. 242. 1920, wo noch andere Literatur zitiert ist, sowie E. Giebe u. E. Alberti, Ztschr. f. techn. Phys. 6. S. 100. 1925.

(Eingegangen 1. Oktober 1928)

---

6. *Über die Natur des aktiven Stickstoffs;*  
*von H. O. Kneser*

(Hierzu Tafel VII)

Welcher elementare Vorgang den am aktiven Stickstoff beobachteten Erscheinungen, insbesondere dem Nachleuchten (Nl.) zugrunde liegt, ist bis heute noch nicht völlig klargestellt. Von den vorgeschlagenen Deutungen dürfen die folgenden in Betracht zu ziehen sein:

1. *Molekülauffassung.*<sup>1)</sup> Es wird angenommen, die aktiven Partikeln seien Stickstoffmoleküle, die durch die anregende Entladung in einen energiereichen (etwa 11 Volt), metastabilen Zustand versetzt sind und sich unter Ausstrahlung des Nl.<sup>2)</sup>, sei es spontan, sei es infolge einer besonderen Art von Zusammenstoßen mit neutralen Molekülen, in tiefere Zustände begeben können:



oder



Gegen diese Deutung ist einzuwenden, daß die bisherigen Messungen des Abklingens der Nl.-Intensität „bimolekularen“ Verlauf zeigen (vgl. unten), daß Lebensdauern von 100 und mehr Sekunden, wie man sie hier annehmen müßte, höchst unwahrscheinlich sind, und daß Absorption im nachleuchtenden Stickstoff nicht beobachtet wird, während dem Niveauschema zufolge derartige metastabile Moleküle absorbieren müßten.

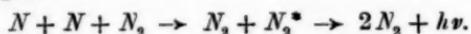
2. *Atomauffassung.*<sup>3)</sup> Unter der Annahme, daß die aktiven Teile N-Atome seien, wird geschlossen, daß die Entaktivierung,

1) M. N. Saha u. N. K. Sury, Phil. Mag. 48. S. 421. 1924 u. R. T. Birge, Nature 114. S. 642. 1924.

2) Das Spektrum des Nl. besteht bekanntlich nur aus einigen Bändern der 1. positiven Gruppe des Stickstoffmoleküls, vorwiegend  $\lambda = 5407, 5805$  und  $6252 \text{ ÅE}$ . — Die Kenntnis dieses Spektrums und vieler Eigenschaften des aktiven Stickstoffs verdanken wir den klassischen Untersuchungen von R. J. Strutt (Lord Rayleigh) und A. Fowler.

3) H. Sponer, Ztschr. Physik 34. S. 622. 1925.

also Rekombination zu Molekülen, im Dreierstoß je zweier Atome mit einem neutralen Molekül erfolgt<sup>1)</sup>, wobei eines der Moleküle, das neu gebildete oder jener dritte Stoßpartner, die freiwerdende Dissoziationsarbeit aufnimmt und als Strahlung wieder abgibt:



Durch die Seltenheit des Auftretens von Dreierstößen wird die unter Umständen minutenlange Dauer des NL erklärt; der — freilich nicht mit aller Sicherheit bekannte — Betrag der Dissoziationsarbeit steht mit der zur Anregung der im NL ausgestrahlten Banden erforderlichen Energie in Einklang.

Als stärkstes Gegenargument gegen diese Deutung wird geltend gemacht, daß in der das NL anregenden Entladung die Atomlinien des sichtbaren und ultravioletten Spektralbereiches durchaus nicht besonders stark auftreten, und daß bei konstant gehaltener Anzahl aktiver Teilchen Erhöhung der Anzahl neutraler Teilchen keine Intensitätssteigerung des NL hervorrief.<sup>2)</sup> Der erste Einwand hat wesentlich an Boden verloren durch Experimente von Herzberg<sup>3)</sup>, der im Spektrum der anregenden Entladung einige ultrarote Atomlinien in großer Intensität fand; der zweite dagegen ließ starke Zweifel an dem Zutreffen der Atomauffassung aufkommen.

3. Die *kombinierte* Auffassung. In jüngster Zeit haben Cario und Kaplan versucht, der noch bestehenden Schwierigkeiten mit Hilfe einer Verschmelzung und Erweiterung der beiden ersten Auffassungen Herr zu werden.<sup>4)</sup> Hiervon wird der letzte Abschnitt handeln.

Im folgenden wird über Messungen der NL-Intensität in Abhängigkeit von der Zeit unter verschiedenen Versuchsbedingungen berichtet werden. Derartige Messungen sind mit anderer Methode bereits von E. von Angerer<sup>5)</sup> angestellt

1) Das Hinzutreten eines dritten Stoßpartners muß sowohl aus gaskinetischen, wie aus bandentheoretischen Gründen angenommen werden.

2) K. F. Bonhoeffer u. G. Kaminsky, Ztschr. f. phys. Chem. 127. S. 385. 1927. Das beschriebene Experiment wird auch hier als Dreierstoßversuch bezeichnet und ausführlich diskutiert werden.

3) G. Herzberg, Ztschr. Physik 49. S. 512. 1928.

4) G. Cario u. J. Kaplan, Nature 121. S. 906. 1928.

5) E. von Angerer, Phys. Ztschr. 22. S. 97. 1921.

worden, allerdings ohne Variation der Bedingungen, sowie von R. Rudy<sup>1)</sup>, dessen Publikation jedoch keinerlei quantitative Angaben enthält. Abklingungsmessungen in Röhren, die von aktivem Stickstoff durchströmt wurden, haben A. König<sup>2)</sup> und E. J. B. Willey<sup>3)</sup> ausgeführt, beide — ebenso wie von Angerer und Rudy — mit dem Ergebnis bimolekularer Abklingung. Die Unsicherheit, die derartigen Messungen wegen der in die Berechnung eingehenden Gasströmgeschwindigkeit und wegen der überwiegenden Wandentaktivierung anhaftet, vermieden Bonhoeffer und Kaminsky (a. a. O.) durch einen Kunstgriff und fanden gleichfalls bimolekulare Abklingung des Nl.

#### Theoretisches

Versucht man die Zeitfunktion zu berechnen, nach der die Entaktivierung bzw. das Abklingen des Nl. erfolgt, so muß man — was in den erwähnten früheren Untersuchungen nicht geschehen ist — berücksichtigen, daß die Gefäßwände unter Umständen in hohem Maße entaktivierend wirken können.<sup>4)</sup> Man wird also die Abnahme der Anzahl aktiver Teilchen ( $n$ ) mit der Zeit ( $t$ ) gleichzusetzen haben der Anzahl entaktivierender Elementarprozesse pro Zeitelement, unter denen die sich an den Wänden abspielenden durchaus nicht zu vernachlässigen sind. — In der folgenden Rechnung wird  $n$  stets als klein gegen  $N$ , die Gesamtzahl der vorhandenen Partikeln, angenommen werden.

Nach der *Molekülauffassung* sind die aktiven Teilchen mit metastabilen Molekülen zu identifizieren; es kommen also folgende entaktivierende Elementarprozesse in Betracht:

#### 1. Spontane Rückkehr der metastabilen Moleküle in einen

1) R. Rudy, Phys. Rev. 27. S. 110. 1926.

2) A. König, Ztschr. f. Elchem. 32. S. 537. 1926. (Diskussionsbemerkung); Verhdig. d. Dtsch. Phys. Ges. 9. S. 19. 1928.

3) E. J. B. Willey, Journ. Chem. Soc. S. 1620. 1928

4) G. Herzberg konnte z. B. durch Ausheizen des Gefäßes das Nl. völlig zum Verschwinden bringen (Ztschr. Phys. 46. S. 878 1928), durch Zugabe von geringen Mengen H<sub>2</sub> jedoch wieder in voller Stärke hervorrufen. Ähnliches habe ich gelegentlich beobachtet, als ich die für gewöhnlich zur Kühlung der Gasfalle benutzte CO<sub>2</sub>-Äthermischung durch flüssige Luft ersetzte.

tieferen Zustand; die Anzahl dieser Entaktivierungsprozesse pro Zeitelement ist proportional  $n$ .

2. Entaktivierung infolge Zusammenstoßes mit einem neutralen Molekül; Anzahl proportional  $N \cdot n$ .

3. Entaktivierung durch Wandstöße; Anzahl proportional  $n \cdot f(N)$ , worin  $f(N)$  eine mit wachsendem  $N$  abnehmende Funktion von  $N$  bedeutet.<sup>1)</sup>

So gelangt man zu dem Ansatz:

$$(1) \quad -\frac{dn}{dt} = B_1 \cdot n + B_2 \cdot N \cdot n + C \cdot n \cdot f(N),$$

worin  $B_1$ ,  $B_2$  und  $C$  Konstante bedeuten, und zu der Lösung

$$(2) \quad n = n_0 \cdot e^{-[B_1 + B_2 \cdot N + C \cdot f(N)] \cdot t},$$

wo  $n_0$  der Wert ist, den  $n$  zur Zeit  $t = 0$  hat.

Ganz gleichgültig nun, ob man die unter 1, 2 oder 3 genannten Prozesse als mit Emission verbunden annimmt: die ausgestrahlte Intensität ( $J$ ) wird stets proportional  $n$  zu setzen sein,  $J = \beta \cdot n$ . Man kommt somit zu einer Abklingungsfunktion von der Form:

$$(3) \quad \log J = \beta_1 - \beta_2 \cdot t,$$

wobei  $\beta_1$  und  $\beta_2$  Funktionen von  $N$  sein können.

Nach der Atomauffassung sind ebenfalls höchstens drei Arten entaktivierender Elementarprozesse in Rechnung zu setzen:

1. Dreierstöße zwischen zwei aktiven und einem neutralen Teilchen; ihre Zahl ist proportional  $n^3 \cdot N$ .

2. Doppelstöße aktiver Teilchen an die Wandung; ihre Zahl ist proportional  $n^2 \cdot f(N)$ .

3. Einfachstöße an die Wandung; ihre Zahl ist proportional  $n \cdot f(N)$ .<sup>2)</sup>

1) Man wird nämlich annehmen müssen, daß die wandnahen Schichten des Volumens an aktiven Partikeln verarmen, und zwar um so stärker, je höher der Druck ist, da dann die Nachlieferung aus dem Inneren nur langsam erfolgt. Dies bewirkt Abnahme der Anzahl der Wandstöße mit wachsendem  $N$ .

2) Was mit den Stickstoffatomen an der Wand geschieht, bleibe dahingestellt; jedenfalls muß man — wenn derartige Einfachstöße überhaupt vorkommen — annehmen, daß die Atome an der Wand verbleiben und dort möglicherweise mit adsorbierten Gasresten reagieren.

So ergibt sich der Ansatz:

$$(4) \quad -\frac{dn}{dt} = A \cdot n^2 \cdot N + C_1 \cdot f(N) \cdot n^2 + C_2 \cdot f(N) \cdot n.$$

Er führt zu der Gleichung:

$$(5) \quad n = \frac{C_2}{\left( A \cdot \frac{N}{f(N)} + C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right) \cdot e^{C_2 \cdot f(N) \cdot t} - A \cdot \frac{N}{f(N)} - C_1}.$$

Setzt man nun die Intensität  $J$  des Nl. proportional der Anzahl der Dreierstöße ( $J = \alpha \cdot A \cdot N \cdot n^2$ ), so folgt:

$$(6) \quad \frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha A N}} \cdot \frac{1}{C_2} \left[ \left( A \cdot \frac{N}{f(N)} + C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right) \cdot e^{C_2 \cdot f(N) \cdot t} - A \cdot \frac{N}{f(N)} - C_1 \right].$$

Dieser Ausdruck geht, wenn  $C_2 \cdot f(N) \cdot t \ll 1$  ist, über in:

$$(7) \quad \frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha A N}} \cdot \left[ \frac{1}{n_0} + A \cdot N \cdot t + \left( C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right) \cdot f(N) \cdot t \right].$$

Das bedeutet: die Kurve, die  $\frac{1}{\sqrt{J}}$  als Funktion der Zeit darstellt, nähert sich mit abnehmender Wandentaktivierung ( $C_2$ ) und mit zunehmendem Druck ( $N$ ) einer Geraden von der Neigung:

$$(8) \quad M = \frac{d}{dt} \frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot A}} \cdot \left[ A \cdot \sqrt{N} + \left( C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right) \cdot \frac{f(N)}{\sqrt{N}} \right].$$

Nimmt man andererseits auch die Doppelstöße an die Wand als eventuell mit Emission verbunden an, setzt also:

$$J = \alpha \cdot A \cdot N \cdot n^2 + \alpha' \cdot C_1 \cdot f(N) \cdot n^2,$$

so wird ceteris paribus der Ausdruck für  $M$  etwas komplizierter, nämlich:

$$(8') \quad M' = \frac{1}{\sqrt{\alpha \cdot A \cdot N + \alpha' \cdot C_1 \cdot f(N)}} \cdot \left[ A \cdot N + \left( C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right) \cdot f(N) \right].$$

#### Experimentelles

Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung.

Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumazid gewonnen und in der Glaskugel  $K$  (Durchmesser 12—20 cm) elektrodenlos zum Leuchten angeregt. Die elektrische Anordnung ist die übliche:  $W$  Wechselstromgenerator (50 Perioden,

120 Volt), *J* Funkeninduktor, *F* Funkenstrecke (4—5 cm), *C* zwei Leydener Flaschenbatterien von je etwa 8000 cm und einige Windungen schmalen Al-Bandes um die Kugel. Der Primärstromkreis wurde stets nur für ganz kurze Zeiten, etwa  $\frac{1}{2}$  Sek., geschlossen; längeres Einschalten erhöht die Intensität des *Nl.* nicht. Die Reinheit des Stickstoffs wurde öfters mit dem Taschenspektroskop geprüft; es waren stets, auch bei Argon-zusatz, nur die charakteristischen Banden des *Nl.* zu beobachten.

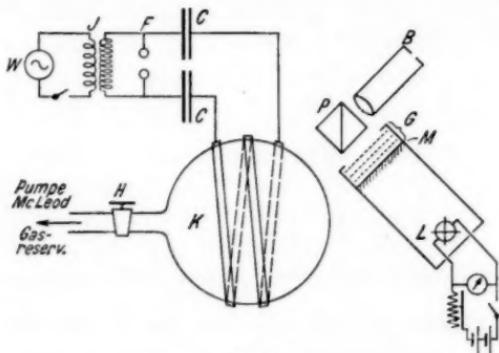


Fig. 1

Zur Photometrierung diente der Lummerwürfel *P*, als Vergleichslichtquelle ein Lämpchen *L*, das mit konstant gehaltener, unternormaler Spannung brannte, hinter einer schwach blau gefärbten Mattscheibe *M*.<sup>1)</sup> Ihre Helligkeit wird im folgenden willkürlich mit 100 bezeichnet werden. Vor ihr konnten verschiedene Graugläser *G* eingeschaltet werden, die mit dem König-Martens-Spektralphotometer geeicht waren und im benutzten Wellenlängenbereich hinreichend konstante Durchlässigkeit zeigten. Beobachtet wird durch eine Blende *B* von kleinerem Durchmesser als die Pupille.

Die Messung geschieht nun in der Weise, daß nach Anregen des *Nl.* in dem Moment, wo die Intensität gleich 100 ist, eine Stoppuhr in Gang gesetzt, darauf ein Grauglas — etwa von der Durchlässigkeit *d*-Proz. — eingeschaltet, und die Stoppuhr in dem Augenblick angehalten wird, wo die Helligkeit des

1) Völlige Farbgleichheit läßt sich natürlich so nicht erzielen, jedoch beeinträchtigt dies die Photometrierung nicht merklich.

Nl. wieder gleich derjenigen der Mattscheibe, d. h. gleich  $d$  ist. Durch sechs- bis achtmalige Wiederholung und Mittelwertbildung erhält man derart die Zeit  $T_d$  (Fig. 2). Ebenso werden die anderen Punkte bestimmt und endlich auch die Zeit  $T_0$ , die vom Moment der Anregung bis zum Erreichen der Inten-

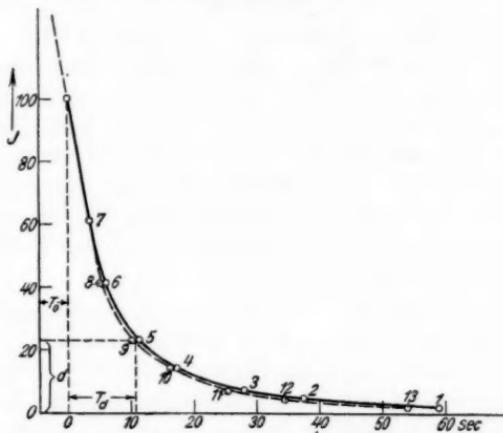


Fig. 2

sität 100 verstreicht. Die Extrapolation auf den Anfangswert der Helligkeit des Nl. ( $J_0$ ) ist naturgemäß sehr unsicher. Der Vorteil dieser Methode ist, daß sie praktisch trägeheitslos arbeitet, und daß die etwa ausgestrahlten, nicht dem Stickstoff angehörigen blauen und violetten Banden wegen der für diese Farben viel geringeren Empfindlichkeit des Auges nicht mitgemessen werden.

Zur Aufnahme einer Abklingungskurve von 8 Punkten muß also etwa 60 mal neu angeregt werden. Es ist nicht verwunderlich, daß die Beschaffenheit der Gefäßwände unter so gewaltsamer Behandlung nicht völlig die gleiche bleibt. Dies äußert sich in etwas verändertem Verlauf der Abklingungskurve bei sofort wiederholter Messung (gestrichelte Kurve in Fig. 2). Ich habe daher ausnahmslos derartige Kurven zweimal durchgemessen, und zwar die einzelnen Punkte in der Reihenfolge ihrer Numerierung. Die endgültigen Werte werden durch Mittelung über die Abszissen zueinander gehöriger Punkte (z. B. 1 und 13, 2 und 12 usw.) gewonnen.

Von vornherein habe ich darauf verzichtet, die Beschaffenheit der Wände willkürlich zu beeinflussen, und mich mit der Tatsache der Wandentaktivierung begnügt, ohne ihren wahrscheinlich sehr komplizierten Mechanismus näher zu untersuchen.

#### Ergebnisse

Die beschriebene Methode gestattet also, die Intensität ( $J$ ) des Nl. von einem gewissen Wert  $J = 100$ , nicht vom Beginn des Nl. angefangen als Funktion der Zeit zu messen. Es zeigt sich, wie auch von Angerer<sup>1)</sup> schon fand, daß  $\log J$  unter keinen Umständen auch nur annähernd linear von der Zeit abhängt, daß also die Ergebnisse dieser Messungen nicht mit der Molekülauffassung vereinbar sind. — Die Resultate sind nunmehr auf ihre Übereinstimmung mit den Folgerungen aus der Atomauffassung hin zu prüfen.

a) Nach Gleichung (6) ist für  $1/\sqrt{J}$  bei merklicher Wandentaktivierung ( $C_2$ ) keine lineare Abhängigkeit von der Zeit zu erwarten. Fig. 3 gibt Messungen wieder<sup>2)</sup>, die an einem Gefäß mit offenbar stark entaktivierenden Wänden gewonnen wurden; selbst bei stärkster Anregung nämlich dauerte das Nl. kaum länger als eine halbe Minute an. Die Kurven weisen in der Tat eine deutliche Krümmung auf; man erkennt hier den Einfluß der  $e$ -Potenz (Gl. 6), womit erwiesen ist, daß  $C_2 \neq 0$ , d. h. daß Entaktivierung durch Einfachstoß an die Wandung erfolgen kann.

b) Auch bei erheblicher Wandentaktivierung müssen die Kurven sich mit wachsendem Druck  $P$  bzw.  $N$  geraden Linien nähern (Gl. 7). Die 2 mm-Kurve (Fig. 3) zeigt auch schon eine geringere Krümmung als die anderen Kurven. Der Drucksteigerung ist jedoch eine Grenze gesetzt durch die elektrische Anordnung, die in reinem Stickstoff bei Drucken von mehr als 2 mm Hg keine hinreichend kräftig anregende Entladung mehr lieferte. Anders in Stickstoff-Edelgasgemischen: Fig. 4 zeigt Kurven, die in derselben Kugel bei konstantem Stickstoff- und variiertem Argonpartialdruck ge-

1) E. von Angerer, a. a. O.

2) Die Kurven sind in Richtung der Zeitachse beliebig gegeneinander verschoben.

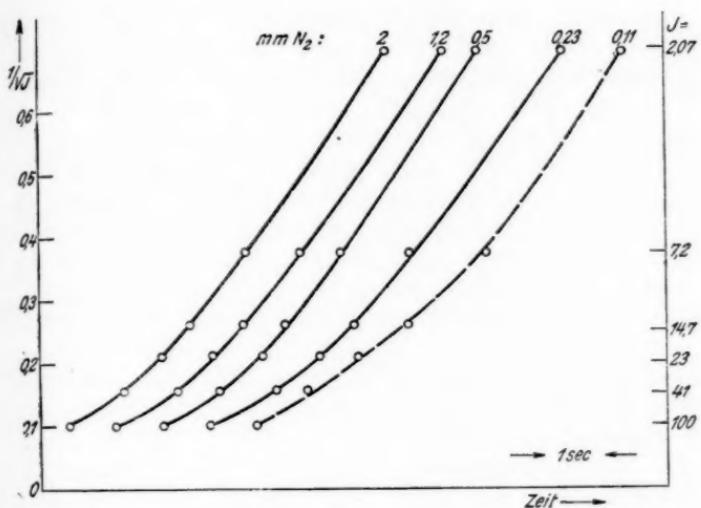


Fig. 3

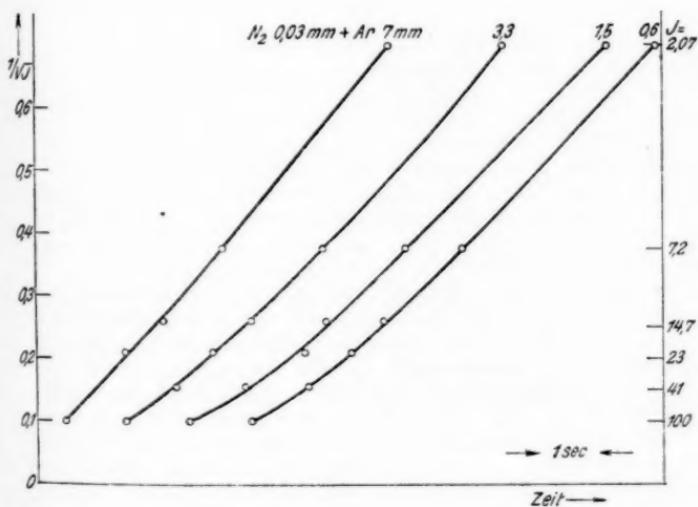


Fig. 4

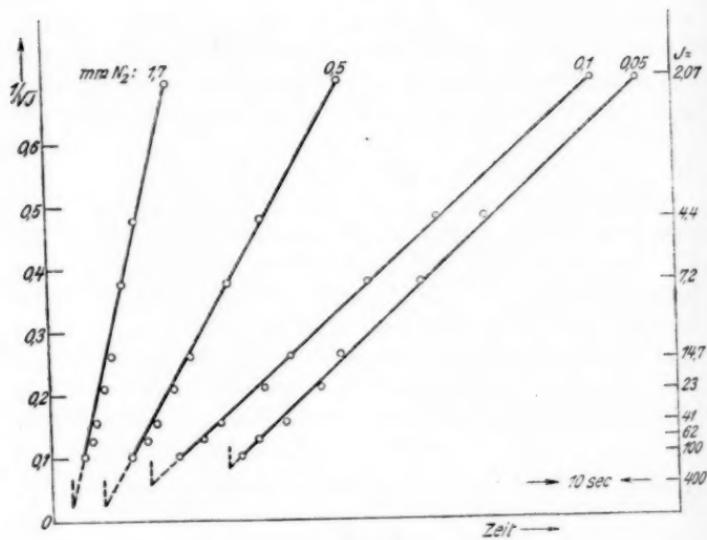


Fig. 5

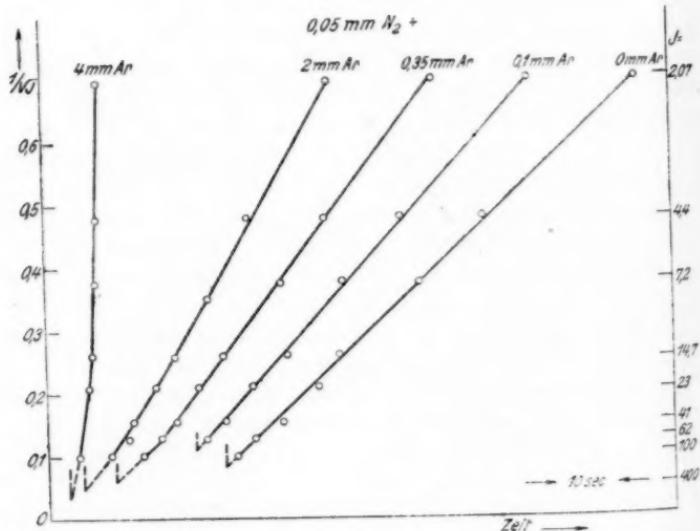


Fig. 6

wonnen wurden.<sup>1)</sup> Bei 7 mm Hg Gesamtdruck<sup>2)</sup> verläuft die Kurve mit großer Annäherung linear. Hier ist also offensichtlich  $N$ , d. i. die Summe aller neutralen Stickstoffmoleküle und Argonatome, so groß, daß  $C_2 \cdot f(N) \cdot t \ll 1$  wird. (Vgl. Gl. 7.)

c) In Gefäßen mit schwach entaktivierenden Wänden ( $C_2 \sim 0$ ) ist nach Gl. 7 Linearität von  $1/\sqrt{J}$  von vornherein zu erwarten. Die Abklingung in einer solchen Kugel (das Nl. dauerte 2 bis 5 Minuten) zeigen Figg. 5 und 6.<sup>3)</sup> Schon bei geringen Drucken sind hier die Kurven innerhalb der Meßfehlergrenzen linear<sup>4)</sup>, nur im Anfang weisen sie z. T. geringe Krümmung auf, die nicht durch den Ansatz (4) erklärt wird.<sup>5)</sup>

d) Unter der — sicherlich nicht streng zutreffenden — Annahme, daß  $N_2$ -Moleküle und  $Ar$ -Atome gleicherweise als Stoßpartner fungieren können, ergab sich (Gl. 8) die Neigung dieser Geraden als nur von  $N$  abhängig; es sollten sich in Stickstoff-Argongemischen gleichen Gesamtdruckes daher stets parallele Gerade ergeben, unabhängig vom  $N_2$ -Partialdruck. Fig. 7 zeigt, daß auch dies annähernd erfüllt ist. Bei extrem kleinen Drucken stellen sich allerdings größere Abweichungen ein, die auf die dann eintretende Inkonstanz von  $n_0$  zurückzuführen sein dürften.

1) Für die Überlassung eines Kolbens Argon bin ich der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth, sehr zu Dank verpflichtet.

2) Auch bei noch geringeren  $N_2$ -Konzentrationen (etwa 2 Promille) konnte ich — im Gegensatz zu Lord Rayleigh — kräftiges Nl. erzielen; die von ihm beobachtete Rotverschiebung der Nl.-Banden machte sich dann stark bemerkbar (Proc. Roy. Soc. 102, S. 457. 1923).

3) Die Extrapolation auf den Zeitpunkt der Anregung ist hier punktiert eingetragen.

4) Daß von Angerer und Rudy *stets* bimolekulare Abklingung, d. h. Linearität von  $1/\sqrt{J}$  fanden, ist nicht verwunderlich, da sie sicherlich an Gefäßen mit möglichst langdauerndem Nl., d. h. geringer Wandentaktivierung, gemessen haben dürften.

5) Ein ganz unerwarteter Abklingungsverlauf (anfangs wie die Kurven von Fig. 3, dann ein Wendepunkt und umgekehrte Krümmung) ergab sich nur einmal, nachdem die Apparatur ohne Kühlvorlage evakuiert worden war. Er ist vermutlich auf abnorme Wandbeschaffenheit, die sich möglicherweise während des Nl. noch veränderte, zurückzuführen. Es gelang mir nur noch einmal, diesen Zustand zu reproduzieren, während die anderen, hier wiedergegebenen Kurven jederzeit mit demselben Ergebnis nachgeprüft werden konnten.

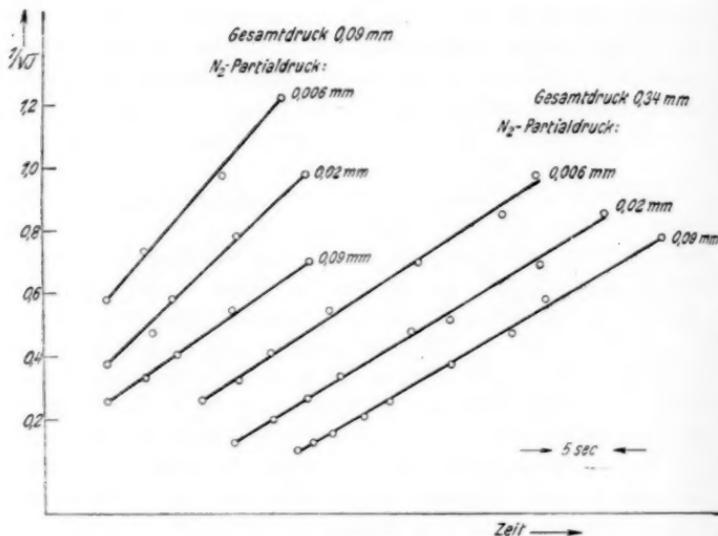


Fig. 7

e) Die Neigung  $M$  der Geraden muß — jedenfalls bei hohen Drucken — angenähert proportional  $\sqrt{P}$  sein (Gl. 8).

Wie Fig. 8 zeigt, ist dies einigermaßen erfüllt. Bei niederen Drucken liegen die Punkte ursprüchlich nicht auf einer Geraden durch den Nullpunkt<sup>1)</sup>, was darauf hindeutet, daß

$$\left( C_1 + \frac{C_2}{n_0} \right)$$

nicht zu vernachlässigen ist. Wandentaktivierung tritt also auch in dieser Kugel auf; jedoch ist nicht zu entscheiden, ob durch einfache

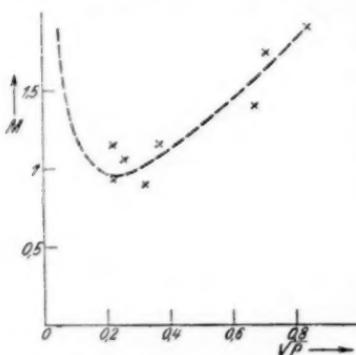


Fig. 8

1) Die eingezeichnete Kurve entspricht der Gleichung:

$$M = 2,1 \sqrt{P} + 0,11 / \sqrt{P}^3,$$

die, wenn  $f(N) = \frac{1}{N}$  gesetzt wird, ebenso gebaut ist wie (Gl. 8).

oder Doppelstöße.<sup>1)</sup> Ebensowenig läßt sich eine Entscheidung treffen, ob das durch einen Doppelstoß an die Wandung gebildete Molekül die Dissoziationsarbeit unter Ausstrahlung abgibt, oder etwa als kinetische Energie mit sich führt (Gl. 8 oder 8').

#### Der Dreierstoßversuch

Als eine weitere Folgerung des bisher gut bestätigten Ansatzes (4) war zu erwarten, daß durch Zufuhr neutraler Partikeln (Vergrößerung von  $N$ ) während des  $Nl$ . dessen Intensität gesteigert werden würde, weil dadurch ja die Anzahl der Dreierstöße pro Zeitelement heraufgesetzt wird.

Es wurde zunächst wie gewöhnlich die Abklingung bei geringem Druck gemessen, dann nochmals neu angeregt und wenige Sekunden später im Moment, wo die  $Nl$ .-Intensität einen bestimmten Wert passierte, durch Öffnen des Hahnes  $H$  (Figg. 1 und 10) frischer, d. h. nicht aktiver Stickstoff zugesetzt; zugleich wurden vier Stoppuhren in Gang gesetzt und unmittelbar danach ein oder alle Graugläser entfernt. Die — natürlich viel schneller erfolgende — Abklingung nach der Druckerhöhung wurde durch sukzessives Einschalten von Graugläsern und Anhalten der Stoppuhren gemessen. Weil die Druckverhältnisse schwer genau zu reproduzieren sind, beruhen diese Meßpunkte nur auf je einmaliger Messung, sind also weniger zuverlässig, als die sonstigen; jedoch dürfte die Fehlergrenze mit  $\pm 1$  Sekunde reichlich hoch veranschlagt sein.

Fig. 9 gibt eine solche Messung wieder, die den erwarteten Effekt deutlich aufweist. Die schwache Kurve ist die Abklingung bei 0,05 mm Hg-Druck. Nach Erhöhung des Druckes auf 0,45 mm steigt die Intensität von 25 auf sehr hohe Werte, die nicht gemessen wurden; erst 5 Sekunden später wird die Intensität 62 von größeren Intensitätswerten her passiert.

Qualitativ das gleiche zeigt Abb. 1, Taf. VII. Sie ist in der Weise gewonnenen, daß eine dicht vor der Kugel befindliche spaltförmige Blende  $B$  (5 mal 50 mm) (Fig. 10) mit Hilfe eines sehr lichtstarken Objektivs  $O$ <sup>2)</sup> (Ernostar; 1:1,8;  $f = 10,5$  cm) stark

1) Denn, wenn auch  $C_2 \cdot f(N) \cdot t \ll 1$  ist, wie die Geradlinigkeit der Kurven beweist, so braucht darum noch nicht  $C_2/n_0 \ll C_1$  zu sein.

2) Für die leihweise Überlassung des wertvollen Objektivs bin ich der Firma Zeiss-Ikon, Dresden, zu Dank verpflichtet.

verkleinert auf die photographische Platte *P* abgebildet wurde, die vermittelst Motor, Schneckengetriebe und Schlittenführung

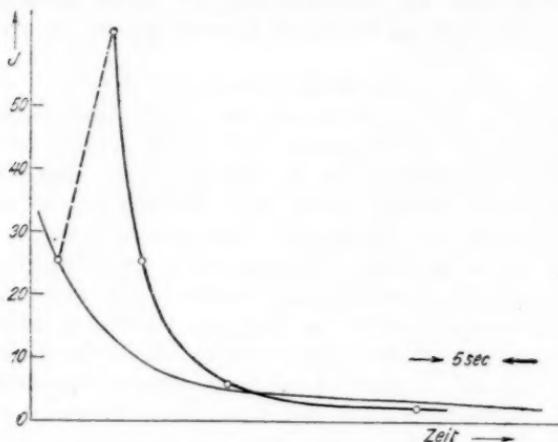


Fig. 9

in ihrer eigenen Ebene und senkrecht zur Spaltrichtung langsam verschoben wurde (etwa 0,8 mm/sec). Wegen der dadurch

bedingten kurzen Expositionszeit (etwa  $\frac{1}{3}$  Sekunde) mußte höchst empfindliches Plattenmaterial zur Verwendung kommen.<sup>1)</sup> Um Überbelichtung durch die anregende Entladung zu vermeiden, wurde in diesem Moment das Objektiv stark abgetrennt. — Auf Abb. 1, Taf. VII ist zunächst, bei *A* anfangend, das Nl. bei geringem Druck aufgenommen; noch nach 20 Sekunden sind Spuren auf der Platte erkennbar. Bei *B* ist

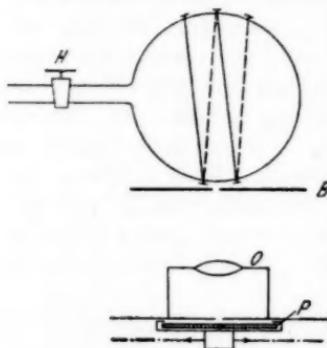


Fig. 10

unter gleichen Bedingungen nochmals angeregt und etwa 4 Sekunden später die Druckerhöhung durch unangeregten Stick-

1) Hauff-Uleroma; von der Firma Hauff, Feuerbach, freundlichst zur Verfügung gestellt.

stoff vorgenommen; die Aufhellung, die offenbar die Anfangsintensität kurz hinter *B* übertrifft, ist unverkennbar. Bei *C* wurde das *Nl.* unter hohem Druck nochmals photographiert; man erkennt die weit größere Anfangsintensität und schnellere Abklingung.

Ferner habe ich die von Rayleigh sowohl wie von Bonhoeffer und Kaminsky benützte Anordnung (Gaszufuhr durch eine durchlöcherte kleine Gaskugel im Zentrum der großen) kopiert und fand auch hier deutliche, meßbare Aufhellung während  $3\frac{1}{2}$  Sekunden. Jedoch war der Effekt hier nicht so augenfällig, da zufällig die Wandbeschaffenheit dieses Gefäßes nur relativ kurz dauerndes *Nl.* zu erzeugen gestattete.

Auch wenn Argon anstatt Stickstoffs zur Druckerhöhung verwandt wurde, trat Aufhellung in merklich derselben Stärke ein.

Gegen die Deutung der Aufhellung als positiv aus gefallenen Dreierstoffversuch könnte eingewandt werden, daß es sich hier nur um lokale Kompression des leuchtenden Gases handele, daß also das Gemisch aus aktiven und nichtaktiven Teilchen infolge des plötzlichen Gaszustromes inhomogen würde, und stellenweise Erhöhung der Anzahl aktiver Teilchen pro Volumeneinheit auftrete. Nun wurde aber beim Photometrieren die Kugel unter  $60^\circ$  gegen die Einströmrichtung anvisiert, beim Photographieren sogar durch eine schmale Blende unter  $90^\circ$  (vgl. Fig. 10), während ein Maximum der Konzentration leuchtender Partikeln, wenn überhaupt, dann gerade in der Einströmrichtung auftreten müßte.<sup>1)</sup> Außerdem läßt sich nach der Einstein'schen Formel<sup>2)</sup> vom mittleren Verschiebungsquadrat die Zeit  $\tau$  abschätzen, nach welcher jede Partikel durchschnittlich einmal die ganze Kugel durchwandert hat:

$$\tau = \frac{d^2 \cdot p}{2 D \cdot 760};$$

darin bedeutet *d* den Durchmesser der Kugel = 18,5 cm, *p* den Druck nach Zuführung des inaktiven Gases = 0,45 mm Hg und *D* den Diffusionskoeffizienten für Stickstoff =  $0,17 \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ . So ergibt sich  $\tau = 0,6 \text{ Sek.}$  Man kann also wohl mit Sicher-

1) Von ungleichmäßiger Helligkeitsverteilung in der Kugel ist auch im Moment der stärksten Aufhellung nichts zu bemerken.

2) A. Einstein, Ann. d. Phys. 17, S. 549. 1905.

heit annehmen, daß nach 8 Sek., nach welcher Zeit zufolge Fig. 9 die unmittelbar vor der Druckerhöhung ausgestrahlte Intensität erst wieder erreicht wird, völlige Durchmischung der aktiven und nichtaktiven Teilchen eingetreten ist.<sup>1)</sup>

Bonhoeffer und Kaminsky, die beim Dreierstoßversuch keine Aufhellung fanden, arbeiteten mit Gas, das aus der Entladung abgepumpt, also wahrscheinlich schwächer aktiviert war, d. h. bei geringeren NI-Intensitäten, und setzten das Frischgas möglichst langsam und kontinuierlich durch ein Regulierventil zu. Ich halte es nicht für ausgeschlossen, daß das Auge unter diesen Bedingungen ohne Meßmittel selbst erhebliche Intensitätsänderungen, zumal wenn sie langsam erfolgen, übersieht.

#### Diskussion der kombinierten Auffassung

Nach der bereits erwähnten kombinierten Auffassung von Cario und Kaplan sind, wie bei der Atomauffassung, Stickstoffatome als die eigentlichen aktiven Partikeln anzusprechen; die Entaktivierung jedoch soll in zwei verschiedenen aufeinanderfolgenden Prozessen vor sich gehen: Zunächst re kombinieren die Atome im Dreierstoß mit einem neutralen Molekül, das dabei in einen metastabilen Zustand der Energie 8 Volt gehoben wird:

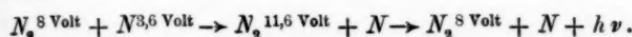


Während dieses Rekombinationsprozesses werden nun ferner auch metastabile Atome von der Energie 3,6 Volt, für deren Existenz gewisse Anzeichen vorzuliegen scheinen, gebildet<sup>2)</sup>, die bei einem weiteren Stoß (2. Art) ihre Energie an das im ersten Prozeß gebildete metastabile Molekül übertragen. Dies erhält dadurch eine zur Anregung der NI-Banden hinreichende

1) Herr Bonhoeffer, dem ich für wertvolle Diskussionen über diesen Punkt zu Dank verpflichtet bin, ist trotzdem der Ansicht, daß die Aufhellung durch die Inhomogenität des Gemisches bedingt sein könnte, und daß bei genügend langsamer Gaszufuhr keine Aufhellung eintreten würde.

2) Wie das geschehen kann, wird nicht weiter erörtert, jedoch ist sicherlich nicht an einen Zusammenstoß dreier Atome gedacht, dem ja auch nur eine verschwindend geringe Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben ist. Außerdem wäre dann die Abhängigkeit vom Fremdgasdruck und der positive Ausfall des Dreierstoßversuches unverständlich.

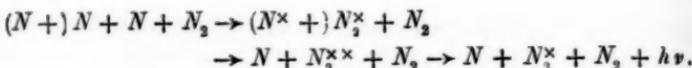
Energie und kehrt unter Emission in den metastabilen Zustand zurück:



Wird durch Temperaturerhöhung die Schwingungsenergie der metastabilen Moleküle vergrößert, so soll für sie die Möglichkeit bestehen, unter Emission gewisser ultravioletter Banden in den Normalzustand zurückzukehren, wodurch der zweite Prozeß verhindert wird. Es sind dann wohl noch chemische Wirkungen infolge der beim ersten Prozeß freiwerdenden Dissoziationsarbeit zu konstatieren; ein NL aber kann nicht mehr auftreten, wie das tatsächlich von Kaplan beobachtet wurde. Ähnlich wird ein Experiment von Willey<sup>1)</sup> gedeutet, der das NL durch eine schwache elektrische Entladung unterdrücken, trotzdem aber im nichtleuchtenden Gas chemische Reaktionen, die dem aktiven Stickstoff eigentümlich sind, beobachten konnte.

Eine Rechnung, wie sie (im Abschnitt „Theoretisches“) für die Molekül- und Atomauffassung angestellt wurde, läßt sich für die kombinierte Auffassung nicht ohne weiteres durchführen, weil die Herkunft der metastabilen Atome, die nach dieser Hypothese im aktiven Stickstoff eine wesentliche Rolle spielen, im Dunkel bleibt, und daher auch über ihre Anzahl keine Ansätze gemacht werden können. Überdies müßte man, um die Einwirkung der Wände auf die drei Arten beteiligter aktiver Partikeln in Rechnung zu setzen, noch drei weitere Konstanten einführen, über deren Wert sich von vornherein nichts aussagen läßt. Man weiß also nicht recht, was für eine Abklingungsfunktion überhaupt zu erwarten ist. Soweit sich das jedoch ohne Rechnung übersehen läßt, dürfte sich diese Hypothese mit den hier beschriebenen Messungen (streng bimolekularer Verlauf der Abklingung, Unabhängigkeit vom Stickstoffpartialdruck, positiver Ausfall des Dreierstoßversuches) vielleicht unter der ganz speziellen Annahme vereinbaren lassen, daß bei jedem Elementarprozeß der ersten Art *ein* metastabiles Atom auftaucht; der ganze Entaktivierungsmechanismus ließ sich dann schematisch darstellen durch:

1) E. J. B. Willey, Nature 119, S. 924. 1927.



Auf jedes emittierte  $h\nu$  entfiele demnach — wie bei der Atomauffassung — ein Verlust von zwei aktiven Partikeln.

Im folgenden seien einige weitere Argumente für und wider die Cario-Kaplansche Hypothese angeführt:

Die Hypothese hat vor den anderen ohne Zweifel den Vorzug, daß sie die Existenz einer nicht leuchtenden aktiven Modifikation des Stickstoffs<sup>1)</sup> erklärt, indem sie die Freimachung von Energie und die Ausstrahlung des Nl. zwei verschiedenen Prozessen zuschreibt, von denen der letztere unterdrückt werden kann. Aber auch mit der Atomauffassung dürfte sich speziell für das von Kaplan beobachtete Verschwinden des Nl. (nicht der aktiven Wirkungen) bei Erhitzung eine Erklärung finden lassen; z. B. könnte man sich vorstellen, daß durch das Hinzutreten erheblicher Beträge an kinetischer Energie zur Dissoziationsarbeit die bei der Rekombination freiwerdende Energie nicht mehr in die Schwingungsquanten des Moleküls „hineinpaßt“ und anderweitig verwendet werden muß, etwa zur Anregung eines Fremdatoms. Als hierzu komplementäre Erscheinung wäre dann die von Strutt beobachtete Aufhellung des Nl. bei Kühlung mit flüssiger Luft anzusprechen. Auch mit Hilfe einer spezifizierten Annahme über die Wirkung erhitzter Wände dürfte sich eine Deutung für das Kaplansche Experiment ergeben.

Andererseits erheben sich einige schwerwiegende Bedenken:

1. Die Energien, die den metastabilen Atomen und Molekülen zugeschrieben werden, sind bestenfalls auf  $\pm 0,3$  Volt genau angebar, so daß die Übereinstimmung mit spektroskopisch bekannten Anregungsspannungen kaum eine Stütze der Hypothese darstellt.

2. Die Dissoziationsarbeit bewirkt, daß das Molekül in den metastabilen Zustand gelangt; sie muß also zu 8—9 Volt

1) Vgl. die erwähnten Experimente von Kaplan und E. J. B. Willey. Gegen die letzteren, bei denen Stickstoff-Sauerstoffgemische verwendet wurden, sind von K. F. Bonhoeffer und G. Kaminsky (a. a. O.) Bedenken geäußert worden.

angenommen werden, während auf den verschiedensten Wegen Beträge zwischen 16,5 und 11,4 Volt erhalten wurden<sup>1)</sup>, und insbesondere die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes 11,75 Volt ergibt, in naher Übereinstimmung mit dem nach der Atomauffassung zu erwartenden Wert (zwischen 11,4 und 13,0 Volt).

3. Es bleibt schwer verständlich, wie bei der Rekombination zweier Atome ein metastabiles entstehen kann. Auch wo die erforderliche Energie von 2,6 Volt herrühren soll, ist nicht ersichtlich.

Alles in allem kann man zweifeln, ob die Experimente, die zu der kombinierten Auffassung führten, zwingend genug sind, um die notwendig werdenden kühnen und komplizierten Annahmen zu rechtfertigen, während andererseits die Schwierigkeiten, die der im übrigen experimentell wohlfundierten Atomauffassung entgegenstehen, überwindbar erscheinen.

#### Zusammenfassung

1. Es wird berechnet, welche Zeitabhängigkeit der Intensität des Stickstoffnachleuchtens zu erwarten ist bei Zugrundelegung der verschiedenen Auffassungen über die Natur des aktiven Stickstoffs und bei Berücksichtigung der Entaktivierung durch die Gefäßwände.

2. Nach einer einfachen subjektiven Photometriermethode mit Hilfe des Lummerwürfels wird die Abklingung des Nachleuchtens bei verschiedener Wandbeschaffenheit, verschiedenen Drucken und Edelgaszusatz gemessen.

3. Es zeigt sich gute Übereinstimmung mit der auf Grund der Atomauffassung (Entaktivierung durch Dreierstoß zweier Atome mit einer nicht aktiven Partikel) berechneten Abklingungsfunktion.

4. Die durch Zusatz nicht aktiver Teilchen bewirkte Aufhellung des Nachleuchtens (Dreierstoßversuch) wird quali-

1) Lit. bei H. Spöner, Optische Bestimmung d. Dissoziationswärme von Gasen; Ergeb. d. exakt. Naturwiss. VI. 1927.

tativ (photographisch) und quantitativ (photometrisch) beobachtet.

5. Die Ergebnisse sind mit der Atomauffassung in der von Fr. Sponer ausgesprochenen Form völlig in Einklang; vielleicht — unter Hinzuziehung bestimmter zusätzlicher Annahmen — auch mit der kombinierten Auffassung von Cario und Kaplan, jedoch sicherlich nicht mit der Molekül-auffassung.

Marburg, Physikal. Institut der Univ., 1. Sept. 1928.

(Eingegangen 3. September 1928)

---

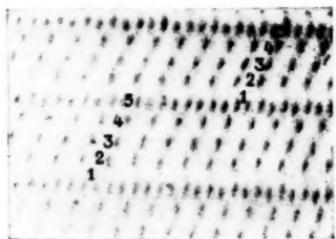
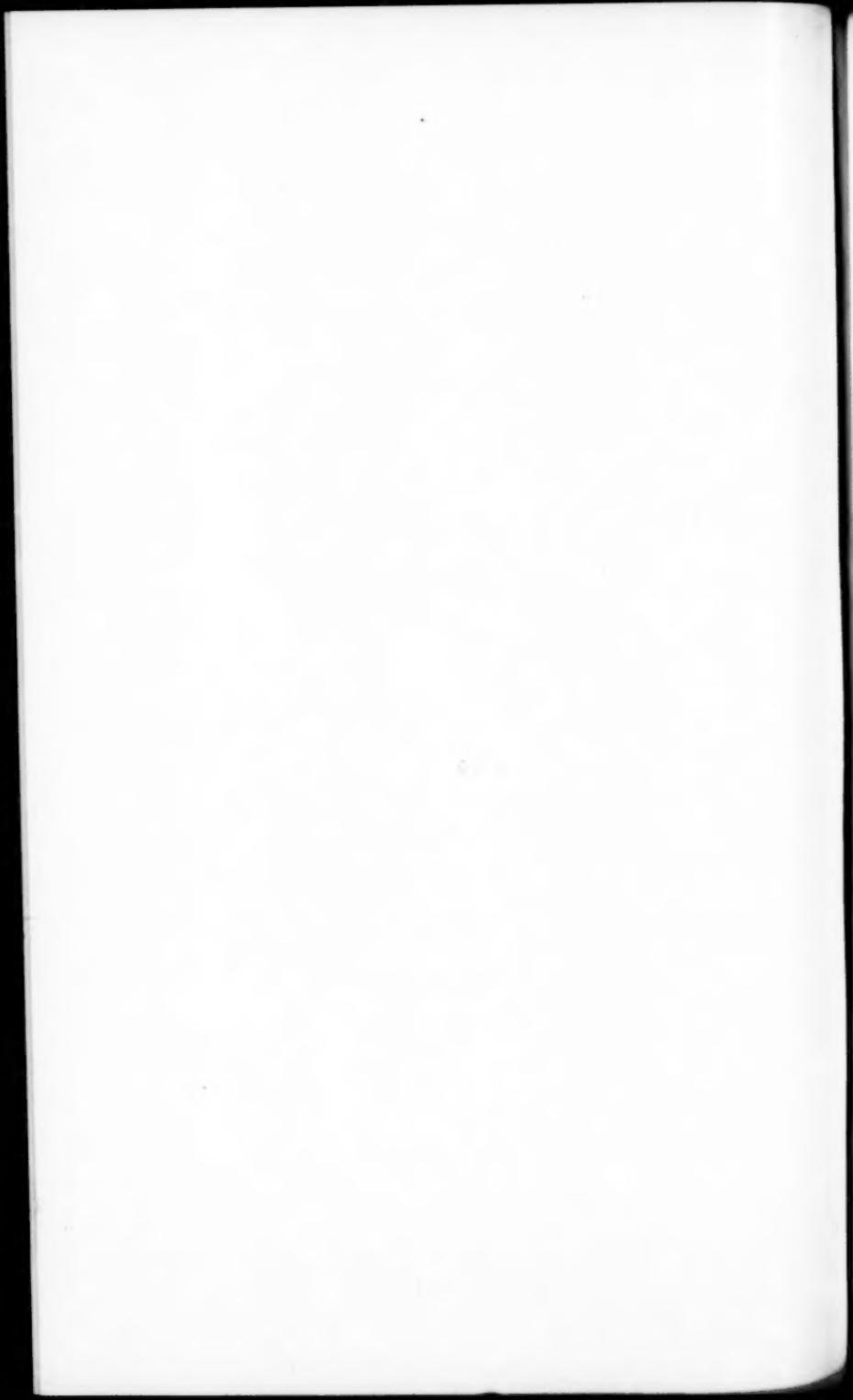


Fig. 5



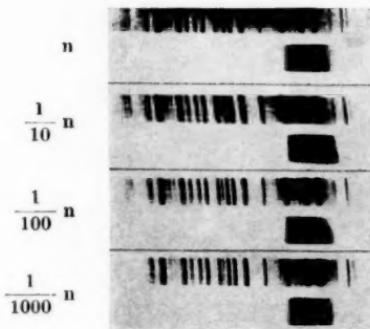


Fig. 1

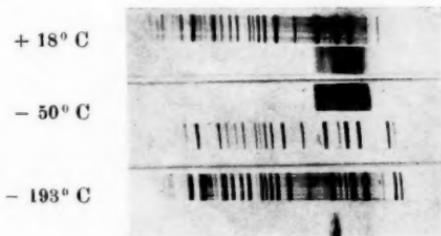
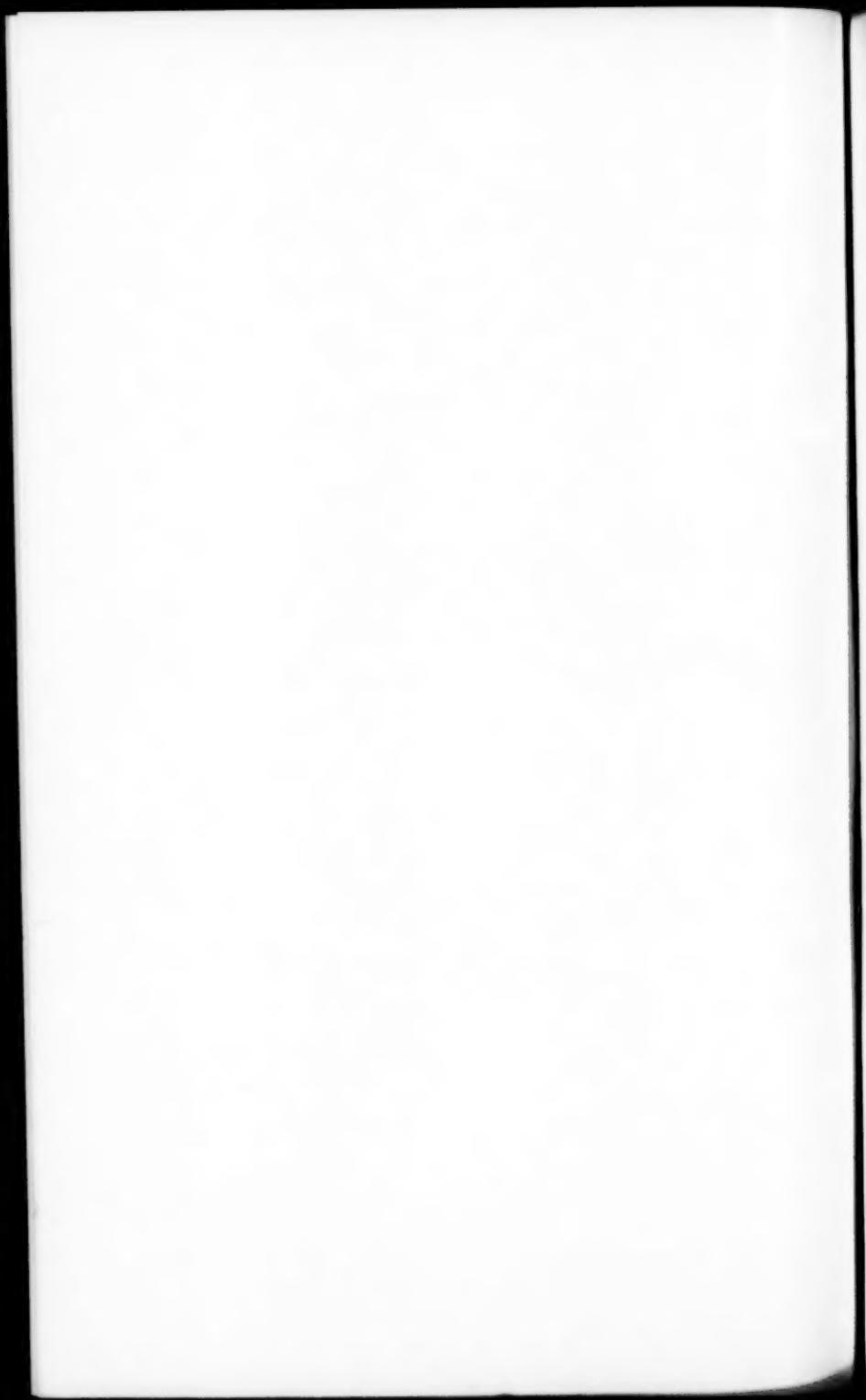


Fig. 3



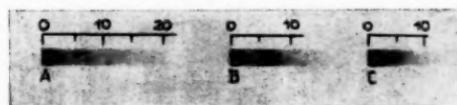


Abb. 1